



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

PROGRAMA DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**“Estudio sobre la preparación de compuestos de
coordinación fotoluminiscentes a base de lantánidos y su
incorporación en películas poliméricas flexibles”**

TESIS

Que presenta:

GLORIA LESLY JIMÉNEZ MIRANDA

Para obtener el grado de

**DOCTORA EN CIENCIAS
EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

Director de tesis:

Dr. Ciro Falcony Guajardo

Ciudad de México

Abril, 2019



Los estudios experimentales que constituyen el presente trabajo de Tesis Doctoral se realizaron bajo la dirección del **Dr. Ciro Falcony Guajardo** en los Laboratorios 6, T9, T11 y T12 del Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

El desarrollo de este proyecto fue posible gracias al apoyo del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, mediante el otorgamiento de una Beca de Doctorado con número de apoyo: 356139 y número de registro de becario: 289270.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a todas las personas que fueron parte de este proyecto de investigación y que de alguna manera intervinieron en la síntesis, caracterización, interpretación y revisión de esta tesis.

En particular:

Al **Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. (CINVESTAV)** por haberme dado la oportunidad de ser parte de esta institución y facilitarme la infraestructura que hizo posible este trabajo.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por el apoyo económico recibido a través de la beca de doctorado No. 356139 y por darme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en la universidad “AGH University of Science and Technology” en Polonia, a través de la **Beca de Movilidad 2018 en el extranjero (291250)**.

Al **Dr. Ciro Falcony Guajardo**, por facilitarme el material y el equipo necesario para poder llevar a cabo la síntesis y caracterización de los materiales en estudio, así como por su amistad, asesoría y orientación a lo largo de este proceso.

Al **Dr. José Gerardo Cabañas Moreno**, por haber confiado en mí, por toda su ayuda y disposición para guiarme en la correcta interpretación de mis resultados y por darme la confianza de exponer mis limitaciones.

A la **Dra. Ma. De Jesús Rosales**, por sus consejos, apoyo e interés en la resolución de la esfera de coordinación de los complejos de Eu^{3+} , que nos permitieron la obtención de un complejo adicional con excelentes propiedades fotoluminiscentes.

Al **Dr. Carlos Vázquez**, por facilitarme material de laboratorio y permitirme participar en la elaboración de algunas películas poliméricas, así como por su confianza y su amistad.

Al **Dr. Dominik Dorosz**, por haberme dado la oportunidad de ser parte de su equipo de investigación en Polonia, por sus enseñanzas, su confianza, paciencia y sobre todo por su entrañable amistad.

Al **Dr. Piotr Miluski**, por sus enseñanzas, tiempo y paciencia durante mi estancia en Polonia, que me permitieron aprender más acerca de la síntesis y estructura de algunos polímeros.

Al **Dr. Gilberto Alarcón Flores** por todo el tiempo que me brindó para entender mejor las reacciones que se llevan a cabo en la formación de los complejos, así como por su motivación y apoyo que me permitieron continuar con este proyecto, además agradezco su preciada amistad.

Al **Dr. Yasuhiro Matsumoto** por darme la oportunidad de colaborar en su proyecto de investigación y por el inestimable tiempo que tomo para revisar el presente trabajo de tesis doctoral.

Al **Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis y al Dr. Miguel García Rocha** por su valioso tiempo al revisar el presente trabajo de investigación y sus consejos.

Al **Dr. Salvador Carmona** que fue quien trajo por primera vez el complejo de EuTTA_3 al laboratorio, por lo que sin su colaboración este trabajo podría haber tomado otro rumbo.

Al especialista **Marco Antonio Leyva Ramírez** del Departamento de Química del Cinvestav por todo el apoyo brindado para la resolución de la esfera de coordinación de los complejos de Eu^{3+} , así como por su asesoría y amistad.

A la **M. en C. Ana Bertha Soto** del Departamento de Física del Cinvestav por su apoyo en la caracterización EDS y la microscopía electrónica de barrido de este trabajo de tesis, así como por su apoyo personal y su valiosa amistad.

A la **M. en C. Marcela Guerrero del Departamento** del Departamento de Física del Cinvestav todo su apoyo en las mediciones de FTIR y espectroscopia UV – vis, así como por todo su apoyo moral y gran amistad.

Al **M. en C. Zacarias Rivera** del Departamento de Física del Cinvestav por todo su apoyo técnico, sus consejos y su amistad.

A **Roxana Jazmín De Lorenz** por su apoyo invaluable y su amistad durante estos últimos años.

A mi **madre y hermanos** por enseñarme que con trabajo y dedicación pueden hacerse realizar todos los sueños, por su amor y paciencia que me permiten superar cada obstáculo que se me ha presentado.

A mi amiga, colega y compañera **Isela Padilla** por su tiempo, paciencia, apoyo, motivación y sobre todo por su entrañable amistad.

A mi entrañable amigo y confidente **Israel Elías** por su apoyo incondicional, su tiempo, paciencia, consejos y sobre todo por todos estos años de amistad.

A mis amigas y compañeras **Jola Nieroda, Renata Szal y Magdalena Lesniak** por todo el apoyo brindado durante mi estancia en la universidad “AGH University of Science and Technology”, por su amistad y paciencia.

Al **Dr. José Luis Reyes Rodríguez** por su gran apoyo, su guía y su motivación, así como por todo su amor, cariño y paciencia durante mis últimos años del doctorado.

A mis amigos y compañeros del departamento de química **Ulises García Galindo, Daniel Morales y Rubí Ameyali Luna** que me guiaron y asesoraron para la resolución de la esfera de coordinación, así como por su valiosa amistad.

A mis compañeros del laboratorio **Evelyn Huerta, Vicente Vargas y Luis Mariscal** que en algún momento me aconsejaron para la obtención de los complejos.

A **Ana Emilia Hernández** y al **Lic. Miguel Ángel Martín González** por obsequiarme algunos materiales poliméricos para el desarrollo de este trabajo de investigación.

A la **compañía Styrolution**, por haberme obsequiado diferentes muestras de Styrolux a través del Ing. Jesús Cortés que me permitieron la elaboración de diferentes películas poliméricas.

Contenido

Resumen.....	1
Abstract	2
Objetivos generales	3
Capítulo 1 Introducción	4
Capítulo 2 Complejos de tierras raras (lantánodos): propiedades y aplicaciones	7
2.1 Introducción general.....	8
2.2 Luminiscencia en las tierras raras.....	9
2.3 Transiciones ópticas de los lantánidos.	12
2.3.1 Transiciones interconfiguracionales $4f - 5d$ ($4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$).....	12
2.3.2 Transiciones de transferencia de carga ($4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$ donde $L = \text{ligante}$).	13
2.3.3 Transiciones intraconfiguracionales $f - f$	14
2.4 Técnicas utilizadas para mejorar las propiedades luminiscentes de las RE.	15
2.4.1 Fósforos	15
2.4.2 Cristales y vidrios dopados con RE.	16
2.4.3 Complejos de tierras raras.....	16
2.5 1,3 - Dicetonas.....	20
2.6 Procesos de extinción	23
2.6.1 Apagamiento por temperatura.....	24
2.6.2 Apagamiento por relajación vibracional	24
2.7 Materiales híbridos basados en complejos de RE.	25
2.7.1 Materiales híbridos Sol-gel.	26
2.7.2 Materiales híbridos mesoporosos.	26
2.7.3 Complejos orgánicos de RE que contienen sistemas de líquidos iónicos.	27
2.7.4 Complejos orgánicos de RE embebidos en una matriz polimérica.....	27
2.8 Perspectivas	29
Capítulo 3 Desarrollo experimental.....	30
3.1 Materiales utilizados.....	31

3.2 Técnicas de caracterización empleadas.....	31
3.2.1 Caracterización óptica	31
3.2.2 Caracterización fisicoquímica	32
3.3 Proceso de síntesis de los compuestos de coordinación a base de Eu^{3+}	33
3.3.1 Complejos de Eu^{3+} utilizando Succinimida (SI) como ligante (EuSI), empleando un medio ácido – básico en la reacción.	33
3.3.2 Complejos de Eu^{3+} empleando SI y 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) como ligantes.	35
3.3.3 Complejos de EuTTA_3 con y sin el uso de un medio ácido.	37
3.3.4 Complejos de Eu^{3+} utilizando SI y TTA como ligantes, empleando KHCO_3 como agente regulador de pH.	37
3.4 Elaboración de películas poliméricas dopadas con compuestos de coordinación a base de iones de Eu^{3+}	39
3.4.1 Limpieza de sustratos de vidrio.	39
3.4.2 Preparación de soluciones poliméricas (complejo – polímero).	39
3.4.3 Depósito por la técnica de recubrimiento por centrifugación.	40
3.4.4 Depósito por la técnica de vaciado.	40
3.5 Recubrimiento polimérico de las celdas solares.	40
Capítulo 4 Análisis y discusión de resultados.	42
4.1 Propiedades ópticas y estructurales del complejo de Eu^{3+} con Succinimida (SI), utilizando un medio ácido – básico.	43
4.1.1 Propiedades ópticas de los complejos de EuSI.....	43
4.1.2 Propiedades estructurales de los complejos de EuSI empleando AC en su síntesis.	46
4.2 Propiedades ópticas del complejo de EuSITTA – C a un pH9 variando la concentración del TTA.	50
4.3 Propiedades ópticas y estructurales de los complejos de Eu^{3+} empleando SI y TTA como ligantes modificando el pH de la reacción utilizando NaHCO_3 o KHCO_3	53
4.3.1 Características estructurales de los compuestos de EuSITTA con NaHCO_3	53
4.3.2 Características estructurales de los compuestos de EuSITTA con NaHCO_3 y KHCO_3	61
4.3.2 Propiedades ópticas de los complejos de Eu^{3+}	66
Capítulo 5 Obtención de películas poliméricas.	73

5.1 Características del copolímero de estireno – butadieno (Styroflex).....	74
5.2 Películas poliméricas a base de SBC - 3G46	75
5.2.1 Propiedades estructurales de las películas de SBC - 3G46.....	75
5.3 Propiedades ópticas y estructurales de las películas poliméricas utilizando diferentes polímeros y variando el espesor (Utilizando la relación 89 – 11).....	81
5.3.1 Propiedades estructurales de las películas poliméricas dopadas con EuTTA ₄ SI-Na empleando diferentes polímeros.	81
5.3.2 Propiedades PL de las películas poliméricas dopadas con EuTTA ₄ SI-Na empleando diferentes polímeros.....	82
5.4 Propiedades ópticas de las películas poliméricas fotoluminiscentes utilizando el complejo de Eu ₂ TTA ₆ TEM-K con una relación 89 – 11.....	85
5.5 Tiempos de decaimiento y termogravimetría de las películas de SBC – 3G46 dopadas con EuTTA ₄ SI – Na o Eu ₂ TTA ₆ TEM-K.	88
Conclusiones.....	90
Trabajos a futuro	91
Bibliografía.....	92
Anexo I Precios de las RE.....	100
Anexo II Características cristalográficas de los complejos de EuTTA ₄ SI-Na y Eu ₂ TTA ₆ TEM-K	101
Anexo III Archivos CIF de las estructuras resueltas por la técnica de Difracción de Rayos – X de monocristal	102
III.1 Complejo de EuTTA ₄ SI-Na	103
III.2 Complejo de EuTTA ₃ -K	105
III.3 Complejo de Eu ₂ TTA ₆ TEM-K.....	106
Anexo IV Eficiencia cuántica externa de la celda solar PV c-Si con y sin recubrimiento polimérico.....	108
Anexo V Artículo publicado	109

Índice de figuras

Capítulo 2.

Figura 2. 1 Distribución porcentual de los usos que se le dan a las RE.	9
Figura 2. 2 Diagrama de energía de Dieke para los iones trivalentes de tierras raras 2,21,29,30,32-38	11
Figura 2. 3 División esquemática de los niveles de energía 5d del ion de Eu^{2+} en función de la matriz utilizada y su espectro de emisión asociado ²¹	12
Figura 2. 4 Mecanismos de transferencia de energía que utilizan un ion de RE como centro activador ^{21,40}	14
Figura 2. 5 Transferencia de energía entre la matriz huésped y el ion de lantánido.	16
Figura 2. 6 Proceso de sensibilización de un ion Ln^{3+} a través del "efecto antena".	17
Figura 2. 7 Representación esquemática del "efecto antena": a) Proceso exitoso, b) Proceso deficiente. Abreviaciones: ISC = cruce entre sistemas; ET = Transferencia de energía; BT= Transferencia de vuelta; PL = fotoluminiscencia.	19
Figura 2. 8 Equilibrio de tautomerismo ceto – enol de la acetilacetona.	20
Figura 2. 9 Equilibrio de tautomerismo ceto - enol de derivados de la acetilacetona.	21
Figura 2. 10 Ligandos mono(β -dicetona); AA=Acetilacetona; TFAC=Trifluoroacetilacetona; HFAC=Hexafluoroacetilacetona; TTA=Tenoiltrifluoroacetona.	21
Figura 2. 11 Ejemplo de un ligando Bis(β -dicetona).	22
Figura 2. 12 Ejemplo de un ligando ramificado β -dicetona ⁵⁸	22
Figura 2. 13 Principales tipos de apagamiento: a) Estático y b) dinámico.	23
Figura 2. 14 Proceso de apagamiento de los grupos O-H y OD.	25

Capítulo 3.

Diagrama 3. 1 Síntesis de los complejos de Europio con succinimida utilizando un medio ácido - básico.	34
Diagrama 3. 2 Síntesis de los complejos de Eu^{3+} empleando SI y TTA como ligantes.	36
Diagrama 3. 3 Síntesis de los complejos de Europio con SI y TTA como ligantes en un medio ácido – básico, utilizando NaHCO_3 o KHCO_3 como reguladores de pH.	38
Diagrama 3. 4 Elaboración de películas poliméricas por la técnica de recubrimiento por centrifugado y vaciado.	41

Capítulo 4.

Figura 4. 1 Espectros de excitación y emisión normalizados de las muestras de EuSI con diferentes ácidos, empleando una $\lambda_e=614$ nm y una $\lambda_x=396$ nm. Los recuadros muestran los complejos con pH 9 al irradiarlos con una lámpara Mineralight Lamp Multiband UV a una $\lambda_x=366$ nm	43
Figura 4. 2 Área bajo la curva de los complejos de EUSI utilizando un medio ácido – básico con un pH final de a =7 y b = 9.	45
Figura 4. 3 Espectro FTIR de: a) $\text{EuCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, b) $\text{EuCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})/\text{HCitH}_3$, c) EuHCitH_y y d) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Y se muestra la posible complejación del EuHCitH_y obtenida debido a una alta concentración de AC en un medio ácido.	47
Figura 4. 4 Espectro FTIR de: a) SI, b) M1 ($\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$), c) EuSI-C	48
Figura 4. 5 Imágenes obtenidas mediante SEM de las muestras de: a) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, b) EuSI-C (pH9).....	50
Figura 4. 6 Espectro de emisión y de excitación de los complejos de $\text{EuASITTA}_x\text{-C}$ a un pH de 9 donde $x=0.02, 0.05, 0.75$ y 3 mmol.....	51
Figura 4. 7 Área bajo la curva de los complejos de $\text{EuSITTA}_x\text{-C}$ donde $x=0.02, 0.05, 0.09, 0.19, 0.38, 0.75, 1, 1.5$ y 3 mmol. Antes y después de ser irradiados con una luz UV durante 141 h.	53
Figura 4. 8 Espectro FTIR de cada etapa del proceso de complejación a) Utilizando AC y b) Sin usar AC.....	54
Figura 4. 9 Espectro de difracción de rayos X (XRD) de: a) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, b) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y c) EuTTA_3	56
Figura 4. 10 Estructuras reportadas de: a) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, b) EuTTA_3 y c) la primera estructura propuesta del complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$	57
Figura 4. 11 Estructura final incompleta de las muestras de a) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, b) $\text{EuTTA}_3\text{-K}$ y c) $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$	59
Figura 4. 12 Estructura química obtenida por la técnica XRD de monocristal de las muestras de a) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, b) $\text{EuTTA}_3\text{-K}$ y c) $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$	60
Figura 4. 13 Espectros FTIR de las muestras de: a) EuTTASI-Na , b) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, c) EuTTASI-K y d) $\text{EuTTASI}_3\text{-K}$	62
Figura 4. 14 Espectro FTIR de los complejos de a) $\text{EuTTA}_3\text{-C}$, b) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y c) $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$. Equipo: Nicolet 6700 (Utilizando una pastilla de KBr).	63
Figura 4. 15 Micrografías SEM de las muestras de: a) $\text{EuTTASI}_3\text{-Na}$ (Sin AC), b) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, c) $\text{EuTTA}_3\text{SI-Na}$ y d) $\text{EuTTA}_3\text{TEM-K}$, así como sus histogramas para determinar el tamaño de partícula.....	65
Figura 4. 16 Espectro de absorción de cada etapa de síntesis del complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y la gráfica en el recuadro muestra el espectro de absorción de los complejos de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ y EuTTA_3	66

Figura 4. 17 Espectro de excitación de los complejos de Eu^{3+} utilizando AC en su medio y dos reguladores de pH (M13, M31 y M33).	67
Figura 4. 18 Espectros de emisión de los complejos sintetizados con (a) y sin (b) la presencia de AC de los complejos de Eu utilizando NaHCO_3 y KHCO_3 como agentes reguladores de pH.	68
Figura 4. 19 Proceso de transferencia de energía del complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$	70
Figura 4. 20 Tiempo de decaimiento de los complejos sintetizados con (a) y sin (b) el uso de AC en la síntesis.	72

Capítulo 5.

Figura 5. 1 Estructura química de los polímeros de: a) Styrolux (Copolímero de estireno – butadieno) y b) Styroflex (Copolímero con estructura TPE de estireno – butadieno).	74
Figura 5. 2 a) Espectro de transmisión de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ a diferentes concentraciones.	76
Figura 5. 3 Patrón de difracción de rayos X de la película polimérica dopada con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, utilizando una relación 89 -11.	77
Figura 5. 4 Espectros FTIR de las películas poliméricas de SBC 3G46 con diferentes concentraciones de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$. Cuya relación es: a) 96 – 4, b) 93 – 7, c) 89 – 11 y d) 86 – 14.	78
Figura 5. 5 Espectro de emisión de las películas poliméricas a base de SBC 6G46 utilizando diferentes concentraciones de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y la gráfica insertada muestra el comportamiento antes y después de ser irradiado con una lámpara de luz UV.	80
Figura 5. 6 Espectro FTIR de las muestras obtenidas por la técnica de vaciado con un espesor de $\sim 15 \mu\text{m}$ utilizando distintos materiales poliméricos, antes y después de ser irradiadas a una fuente de luz UV.	81
Figura 5. 7 Intensidad PL integrada de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ elaboradas por la técnica de centrifugado. (P1 = SBC – 3G46, P2 = SBC – 356C, P3 = SBC – flex, P4 = SBC – MMA y P5 = tritan).	83
Figura 5. 8 Intensidad PL integrada de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ elaboradas por la técnica de vaciado. a) Espesor de $15 \mu\text{m}$ y b) Espesor de $50 \mu\text{m}$ (P1 = SBC – 3G46, P2 = SBC – 356C, P3 = SBC – flex, P4 = SBC – MMA y P5 = tritan).	84
Figura 5. 9 Películas poliméricas obtenidas por la técnica de vaciado al ser irradiadas con una lámpara de mercurio a una longitud de 366 nm y al ser expuestas a la luz del sol.	84
Figura 5. 10 Espectros UV-vis de las películas poliméricas de SBC 3G46 dopadas con $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ obtenidas por la técnica de a) Centrifugado y b) Vaciado.	85
Figura 5. 11 Espectro de emisión de las películas poliméricas fabricadas con a) SBC – 3G46 y DMT/TMH/CHDM a diferentes espesores.	87

Figura 5. 12 Curvas de decaimiento monitoreando la excitación de 374nm y la emisión de 612 nm de las películas de SBC – 3G46 dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ 88

Figura 5. 13 Curvas del análisis termogravimétrico (TG) en una atmósfera de argón de: a) Complejos de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ y b) Películas de SBC – 3G46 dopadas con dichos complejos. 89

Índice de tablas

Capítulo 2.

Tabla 2. 1 Número de electrones 4f (n) en los iones trivalentes de tierras raras.....	10
--	----

Capítulo 3.

Tabla 3. 1 Muestras obtenidas en la síntesis de Eu-SI utilizando diferentes ácidos para obtener un medio ácido.....	35
Tabla 3. 2 Muestras obtenidas de la síntesis de complejos de EuSITTA-C variando la concentración de TTA.	35
Tabla 3. 3 Muestras obtenidas en la síntesis de Eu-TTA utilizando ácido cítrico para obtener un medio ácido.	37
Tabla 3. 4 Muestras obtenidas de la síntesis de complejos de Eu-AC-SI-TTA variando la concentración del SI y TTA y utilizando dos reguladores de pH.	38

Capítulo 4.

Tabla 4. 1 Relación asimétrica de los complejos de EUSI al utilizar un medio ácido – básico.	46
Tabla 4. 2 Asignación de las frecuencias de vibración (cm^{-1}) en el espectro IR de las muestras M1 y M5, además de sus materias primas y algunas combinaciones que nos permitieron entender mejor el proceso de complejación ^{22,75-78,87-89}	49
Tabla 4. 3 Relación asimétrica de los complejos de EuSITTA _x -C donde x= 0.02, 0.05, 0.09, 0.19, 0.38, 0.75, 1, 1.5 y 3 mmol.	52
Tabla 4. 4 Asignación de las vibraciones observadas en las muestras obtenidas en cada etapa del proceso de síntesis con y sin el uso de AC. Varian 640.	55
Tabla 4. 5 Asignación de las vibraciones observadas en los complejos de EuTTA ₃ , EuTTA ₄ SI-Na y Eu ₂ TTA ₆ TEM-K. Equipo: Nicolet 6700 (Utilizando una pastilla de KBr) 5,11,15,21,48,51,65,91,96,97	64

Tabla 4. 6 Relación asimétrica, porcentaje de degradación, eficiencia cuántica y tiempos de decaimientos las muestras sintetizadas con y sin AC, utilizando dos diferentes reguladores de pH.	71
---	----

Capítulo 5.

Tabla 5. 1 Permeabilidad del vapor de agua y gases del PET, PMMA y Styrolux a 23°C en películas poliméricas de 100 μm ⁹⁸	75
Tabla 5. 2 Asignación de las vibraciones observadas en las películas de SBC 3G46 dopadas con EuTTA ₄ SI-Na.	79

Acrónimos y simbología

Abreviatura	Significado
AC	Ácido cítrico
AF	Ácido fórmico
AS	Ácido salicílico
BT	Transferencia inversa
CHDM	Ciclohexanodimetanol
DMT	Dimetil tereftalato
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
IUPAC	Unión Internacional de Química Aplicada
LMCT	Transferencia de carga ligando - metal
Ln³⁺	Lantánido trivalente
MMA	Metil metacrilato
NP	Nanopartículas
PC	Policarbonato
PL	Fotoluminiscente
PLE	Excitación fotoluminiscente
PMMA	Poli(metil – metacrilato)
PS	Poliestireno
RE	Tierras raras
SB	Estireno - butadieno
SBC	Copolímero de estireno-butadieno
SEM	Espectroscopia electrónica de barrido
SI	Succinimida
TC	Transferencia de carga
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Análisis termogravimétrico
TMB	Tetrametil ciclobutanodiol
TPE	Elastómero termoplástico
TTA	2 - tenoiltrifluoroacetona
UV - vis	Espectroscopia ultravioleta – visible
XRD	Difracción de Rayos – X

Resumen

El presente trabajo de investigación muestra la síntesis y caracterización de diferentes compuestos de coordinación a base de iones de Eu^{3+} , utilizando Succinimida (SI) y/o 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) como ligantes, empleando un ambiente ácido – básico en la reacción. Los complejos de Eu^{3+} con la mayor intensidad fotoluminiscente (PL) fueron incorporados (encapsulados) en una matriz polimérica con el fin de disminuir la atenuación PL ocasionada por la exposición a una fuente de luz ultravioleta y potenciar su uso en aplicaciones optoelectrónicas.

La emisión PL de estos materiales corresponde a las transiciones inter – electrónicas características de los iones de Eu^{3+} . Sin embargo, el espectro de excitación característico del Eu^{3+} es modificado substancialmente por el tipo de ligante y la concentración utilizada para integrar el compuesto coordinado.

Se lograron obtener dos compuestos de coordinación con intensidades PL superiores al 50% ($\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$) y al 130% ($\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$) en comparación a la intensidad presentada en los compuestos en los que solo se utiliza TTA como ligante (EuTTA_3). El aumento se debe a la interacción entre el TTA, el compuesto de SI o TEM y los iones de Na^+ o K^+ observada por primera vez en la estructura química de estos compuestos. La estructura (esfera de coordinación) fue resuelta por la técnica de difracción de rayos X de monocristal. Además, la eficiencia cuántica del compuesto de $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ fue de $81 \pm 2 \%$, que supera la eficiencia promedio de este tipo de compuestos.

Las películas poliméricas a base del copolímero de estireno butadieno (SBC) dopadas con el complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ mostraron una menor atenuación de la PL al emplear una relación 89% polímero – 11 % complejo para su elaboración y espesores superiores a $15 \mu\text{m}$. Mientras que las películas elaboradas con el mismo copolímero empleando $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ como dopante presentan una menor degradación en espesores de alrededor de $2.5 \mu\text{m}$.

Se estimó el efecto en la recolección de luz solar de los compuestos coordinados colocando un recubrimiento de SBC – 3G46 dopado con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ a algunas celdas solares de silicio cristalino que el grupo del Dr. Yasuhiro Matsumoto elaboró y caracterizó previamente, obteniendo que la eficiencia cuántica de la celda incrementa con la presencia de la película polimérica, confirmando que el uso de este compuesto puede ser útil para aumentar la recolección de la luz solar en este tipo de celdas.

Abstract

This research work shows the synthesis and characterization of different coordination compounds based on Eu^{3+} ions obtained from the use of succinimide (SI) and/or 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) as ligands in an alkaline – acid media. Eu^{3+} complexes with the highest photoluminescent intensity (PL) were incorporated into a polymeric matrix to reduce the photo – bleaching effect to facilitate their use for potential optoelectronic applications.

The PL emission spectra corresponds to transitions within inter-electronic energy levels of the Eu^{3+} ions. However, the excitation spectrum showed a large dependence on the type of ligands and their concentration used to elaborate the coordination compounds.

Two coordination compounds were obtained with an increase in PL intensity of ~50% ($\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$) and 130% ($\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$) in comparison with the compounds in which only TTA was used as ligand (EuTTA_3). This increment was attributed to the interaction between TTA, SI or TEM and Na^{3+} or K^{3+} as evidenced on the resolved chemical structure for these compounds. These structures (coordination spheres) were obtained through a monocrystalline X-Ray Diffraction technique. The quantum efficiency of $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ was $81 \pm 2 \%$ which exceeds the average efficiency of these type of compounds.

Styrene butadiene copolymer (SBC) doped with $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ show an amelioration of the photo - bleaching effect in composites with an 89 t 11% polymer to organic compound composition and a thickness of $15 \mu\text{m}$. On the other hand, the polymer films that use the same copolymer and $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ as a dopant, exhibited the best optical resistance to photo-bleaching in thinner films ($2.5 \mu\text{m}$).

The polymeric films with the best optical resistance to the photobleaching effect were those produced with a copolymer basis of butadiene styrene (SBC-3G46) doped with $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$. This composite was used as to coat some crystalline silicon solar cells provided by Prof. Yasuhiro Matsumoto group. Preliminary results obtained from these cells showed an increase in the overall efficiency of the cells coated with the composite film, testing that the obtained materials may be used increase the solar energy harvesting efficiency of this type of cells.

Objetivos generales

- Sintetizar un compuesto coordinado a base de Eu^{3+} cuya intensidad fotoluminiscente (PL) sea superior a la reportada en los complejos de EuTTA_3 .
- Fabricar películas poliméricas flexibles dopadas con complejos de Eu^{3+} que mejoren la estabilidad óptica del compuesto.
- Colocar un recubrimiento polimérico con nanopartículas de Eu^{3+} en una celda solar, con el fin de determinar si mejora su eficiencia.

Capítulo 1

Introducción

El uso de lantánidos (tierras raras) en aplicaciones fotoluminiscentes tales como: amplificadores ópticos ¹, láseres^{2,3}, guías de onda^{4,5}, concentradores de luz solar ¹, dispositivos electroluminiscentes⁶, pruebas biológicas⁷, sensores², etc., ha sido motivo de profundo interés en las últimas décadas, debido a su emisión tipo línea que da como resultado una alta pureza de color de luz emitida que depende del ion utilizado ^{1,8}. Dichos materiales cubren un amplio rango de emisión que comprende desde la región UV (Gd³⁺) hasta la región visible (Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺) y el infrarrojo cercano (Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Yb³⁺), por ello sus aplicaciones son extensas ^{7,9,10}.

La luminiscencia de las tierras raras (RE por sus siglas en inglés) en materiales inorgánicos se caracteriza por tener un alto rendimiento cuántico y tiempos de vida útil largos, debido a que las transiciones intraconfiguracionales $f-f$ * suelen ser un proceso eficiente; sin embargo, su bajo coeficiente de absorción provoca una deficiente intensidad de emisión. Por lo anterior se han utilizado diferentes estrategias que permiten incrementar la absorción de luz, entre las que destacan: el uso de materiales orgánicos utilizados como ligantes, el codopaje con otro ion lantánido y/o su incorporación en puntos cuánticos semiconductores, encontrando en todos los casos mejoras en la intensidad fotoluminiscente de los materiales ^{8,11-13}.

* El cerio (Ce) es el único lantánido que debe su emisión a las transiciones permitidas $f-d$.

Una de las estrategias que más ha llamado la atención; debido a los resultados obtenidos; es la propuesta por Weissman en 1942, que describe la posibilidad de sensibilizar las propiedades luminiscentes de los lantánidos a través de la transferencia de energía de excitación de los ligantes orgánicos circundantes al ion central (efecto antena), entre los que destacan las β -dicetonas ^{8,14-17}. No obstante, a pesar de mejorar sus características luminiscentes estos complejos suelen tener una baja estabilidad óptica, térmica y mecánica, que limita su uso ^{18,19}. Por tal motivo, muchos grupos de investigación centran su trabajo en la optimización de las propiedades PL de nuevos materiales, a través de una selección adecuada de los ligantes o mediante la incorporación de los compuestos en una matriz polimérica, cristales líquidos, zeolitas, nanotubos de carbón, etc., que permiten potenciar su uso y ser utilizados en diferentes aplicaciones optoelectrónicas ^{1,19}.

Estudios previos muestran que el fenómeno de foto-degradación está directamente relacionado con el número de moléculas de agua coordinadas al ion metálico. Debido a una transferencia de energía eficiente entre el nivel de resonancia del ion y las oscilaciones OH de la esfera de coordinación ²⁰. Este efecto disminuye en función del número de moléculas de agua coordinadas. La interacción entre los iones de Ln^{3+} y los ligantes orgánicos en la formación de nuevos compuestos con un alto número de coordinación, tiene un efecto protector sobre los iones metálicos al evitar el acoplamiento de vibraciones no deseadas y aumentar la absorción debido al efecto antena ^{2,8,21}.

Recientemente se reportó un nuevo compuesto de coordinación a base de Eu^{3+} y Succinimida (SI) con tres moléculas de agua presentes en su esfera de coordinación ($\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$) ²². Estos mantienen sus propiedades luminiscentes solo en su estado cristalino, lo que limita su uso como agentes de rastreo, marcadores biológicos o cualquier otra aplicación que requiera procesamiento en la fase de solución.

Por otra parte, N. Lima et al. mostraron recientemente un estudio que permite diseñar complejos de Eu^{3+} con un alto rendimiento cuántico ($\sim 70\%$) al utilizar más de un ligante en su proceso de coordinación ²³.

El presente trabajo de investigación trata sobre la preparación de compuestos de coordinación a base de Eu^{3+} utilizando SI y/o 2-tenoiltrifluoracetona (TTA) como ligantes y NaHCO_3 o KHCO_3 como agentes reguladores de pH. Así como su incorporación en una matriz polimérica que permita potenciar sus características PL.

En el capítulo 2 se describen algunas características de los lantánidos, poniendo especial interés en las propiedades luminiscentes que presentan algunos iones de este grupo de elementos. Se hará mención de las matrices orgánicas e inorgánicas que mejoran su emisión, centrando la atención en el llamado “efecto antena” que se da al utilizar materiales orgánicos como ligantes.

En el capítulo 3 se detalla la metodología experimental para la preparación de los complejos de Eu^{3+} con Succinimida (SI) y/o TTA empleando diferentes ácidos durante el proceso de síntesis y un agente regulador de pH. Además, se describe el proceso de elaboración de películas poliméricas dopadas con compuestos de coordinación por la técnica de centrifugación y vaciado

En el capítulo 4 se muestran las propiedades PL y estructurales de los complejos obtenidos a base de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando TTA y/o SI como ligantes y NaHCO_3 o KHCO_3 como agentes reguladores de pH. Los resultados revelan que el uso de NaHCO_3 o KHCO_3 en la síntesis juegan un papel más importante, ya que el Na^+ y el K^+ forman parte de la esfera de coordinación. La presencia del Na^+ y el K^+ permite incrementar las propiedades PL y disminuir el porcentaje de foto-degradación de los compuestos.

Finalmente, en el capítulo 5 se muestran los resultados del comportamiento PL de las películas poliméricas elaboradas a partir de los complejos descritos en el capítulo 4, observando que, al ser embebidos en una matriz polimérica, mejoran su resistencia térmica y son resistentes a la radiación de luz UV.

Capítulo 2

Complejos de tierras raras (lantánidos): propiedades y aplicaciones.

Los lantánidos, también conocidos como “Tierras raras”, no son tan “raros” (o escasos) como podríamos pensar, de hecho, son más abundantes que la plata, el oro o el platino ^{7,24,25}. No obstante, es poco común encontrarlos en una forma pura y su proceso de separación es complejo, por lo que su mercado y precio son variables.

Rara vez se emplean como material primario y suelen ser utilizados en pequeñas cantidades que permiten mejorar las propiedades de diferentes matrices o compuestos, lo que los hace muy atractivos en nuevas aplicaciones y/o tecnologías, por lo que no es de extrañar que algunos grupos industriales los llamen metales tecnológicos o avanzados.

Cada uno tiene características propias, por lo que sus funciones son muy específicas y van desde la creación de reactores nucleares a tecnología láser, pasando por baterías, combustibles, marcadores biológicos, dispositivos electrónicos y fijadores de radiación.

2.1 Introducción general

La producción de luz artificial ha sido una de las mayores fascinaciones que han existido desde tiempos muy remotos, ya que las únicas fuentes de luz originales fueron el sol, el fuego y los destellos de un rayo. Para que la producción ocurra existen dos posibles mecanismos físicos, la incandescencia y la luminiscencia ^{8,26}.

La luminiscencia es una forma de emisión de luz de cualquier material debido a estados electrónicamente excitados y es la forma de luz más utilizada hoy en día, debido a que sus aplicaciones son muy variadas (lámparas, sensores, pantallas, diagnóstico médico, etc.).

Debido a esto, a lo largo de los años se han investigado diferentes materiales que permitan mejorar las características de emisión de los dispositivos, entre los que destacan “los elementos de tierras raras”.

Los elementos de tierras raras (o simplemente tierras raras, RE por sus siglas en inglés) son un grupo de 17 elementos que incluyen al escandio e itrio y a los 15 elementos del grupo de los lantánidos, llamados así por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) debido a sus similitudes químicas ^{27,28}.

Se dice que fueron descubiertas en 1788 por un minero de Ytterby, Suecia, que encontró una roca blanda extraña que no sería identificada hasta 1794 como un nuevo tipo de “tierra”. Años más tarde se encontraría que el material encontrado consistía de cerio, lantano e itrio mezclados en mineral de hierro ^{28,29}.

Estos 17 elementos son muy abundantes en el planeta, sin embargo, no forman depósitos de mineral concentrado, el 90% de estos se obtiene de la bastnasita ((RE)FCO₃) y la monacita ((RE)PO₄) que se encuentran mezclados con otros minerales como la calcita (CaCO₃), la dolomita (CaCO₃:MgCO₃) y la barita (BaCO₃). Su proceso de refinamiento requiere un balance de tiempo, temperatura y líquidos que difieren en cada mina ^{24,25}.

China mantiene el control de la producción de RE, debido a que casi el 50% de las reservas a nivel mundial (44,000 de 120,000 millones de toneladas) se concentran en dicho

país, por lo que la fluctuación del precio depende en gran medida de éste (Apéndice I: Precios). Por lo anterior, algunos matemáticos e inversionistas creen que el país asiático dominará la producción de productos de alta tecnología (carros híbridos y eléctricos, superconductores, luminóforos, etc.)^{24,27,28,30}. En el 2017 sus aplicaciones se distribuyeron de la siguiente manera^{30,31}:

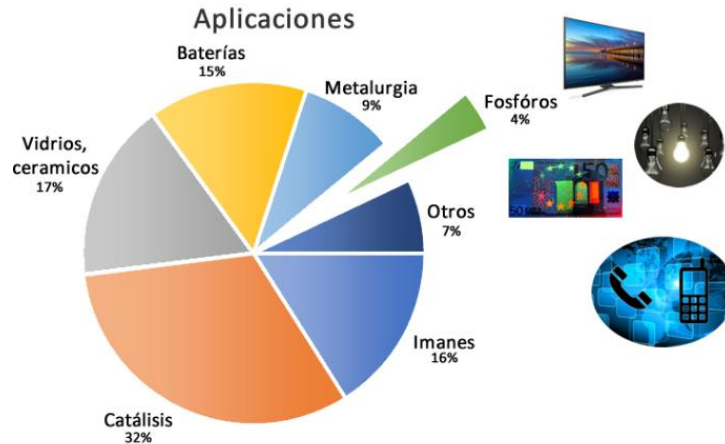


Figura 2. 1 Distribución porcentual de los usos que se le dan a las RE.

Se puede observar que los fósforos representan el 4% de un mercado de billones de dólares que aún se está descubriendo, por lo que su estudio resulta bastante atractivo y rentable^{24,32}.

2.2 Luminiscencia en las tierras raras.

Los lantánidos pueden encontrarse en diferentes estados de oxidación (Ln^{2+} , Ln^{3+} o Ln^{4+}), sin embargo, el más común es el estado trivalente, donde la gran mayoría poseen propiedades luminiscentes, no obstante, unos son más eficientes que otros^{33,34}. Su configuración electrónica en su estado basal está determinada por su número cuántico n y el número cuántico angular l . La configuración electrónica en su estado fundamental es $[\text{Xe}]6s^25d^14f^n$, mientras que, en su estado ionizado (Ln^{3+}), los electrones de las capas 6s y 5d se pierden, conduciendo a una configuración $[\text{Xe}]f^n$, donde “n” varía en función del

número atómico de cada elemento, y es el responsable de las transiciones ópticas (Tabla 2.1)^{2,25,33–35}.

Por otro lado, algunos iones divalentes tienen una configuración electrónica similar a esta $[Xe]4f^{n+1}$, mientras que otros tienen la configuración $[Xe]4f^n5d^1$ (Ver tabla 2.1)^{25,35,36}.

Tabla 2. 1 Número de electrones 4f (n) en los iones trivalentes de tierras raras.

Configuración electrónica			n
$[Xe]4f^n$	$[Xe]4f^{n+1}$	$[Xe]4f^n5d$	
		La ²⁺	0
Ce ³⁺		Ce ²⁺	1
Pr ³⁺			2
Nd ³⁺	Nd ²⁺		3
Pm ³⁺			4
Sm ³⁺	Sm ²⁺		5
Eu ³⁺	Eu ²⁺		6
Gd ³⁺		Gd ²⁺	7
Tb ³⁺		Tb ²⁺	8
Dy ³⁺	Dy ²⁺		9
Ho ³⁺		Ho ²⁺	10
Er ³⁺		Er ²⁺	11
Tm ³⁺	Tm ²⁺		12
Yb ³⁺	Yb ²⁺		13
		Ln ²⁺	14

Debido al intercambio de electrones entre los diversos niveles de energía $4f^n$, se generan numerosos niveles electrónicos, que pueden ser divididos (Stark) por efecto del campo ligante en un orden de tan solo 10^2 cm^{-1} , ya que se puede decir que estos orbitales están blindados, debido a que los rodean los orbitales 5s y 5d que tienen una expansión radial más amplia, por lo que las propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas de las RE casi no se ven afectadas^{25,35}. Dichas interacciones fueron obtenidas y resumidas por primera vez por Dieke y colaboradores en 1968, proporcionando el diagrama “nivel – energía”, mejor conocido como diagrama de Dieke que se ha ido expandiendo a lo largo de los años, debido a la observación de otros niveles de energía (Figura 2.2).

Por otro lado, cuando los orbitales *d* están implicados, el campo ligante generado por los ligandos que lo rodean es mucho mayor, ya que, en términos de energía, los niveles 5d están por encima del nivel fundamental 4f, por lo que la posición de la energía que corresponde a los 5 orbitales 5d es externa y está fuertemente impactada por el campo cristalino y la simetría de la matriz. En este caso, debido a la sensibilidad que presentan a la estructura química de su matriz, se puede tener una gran variedad de color ^{25,35,36}.

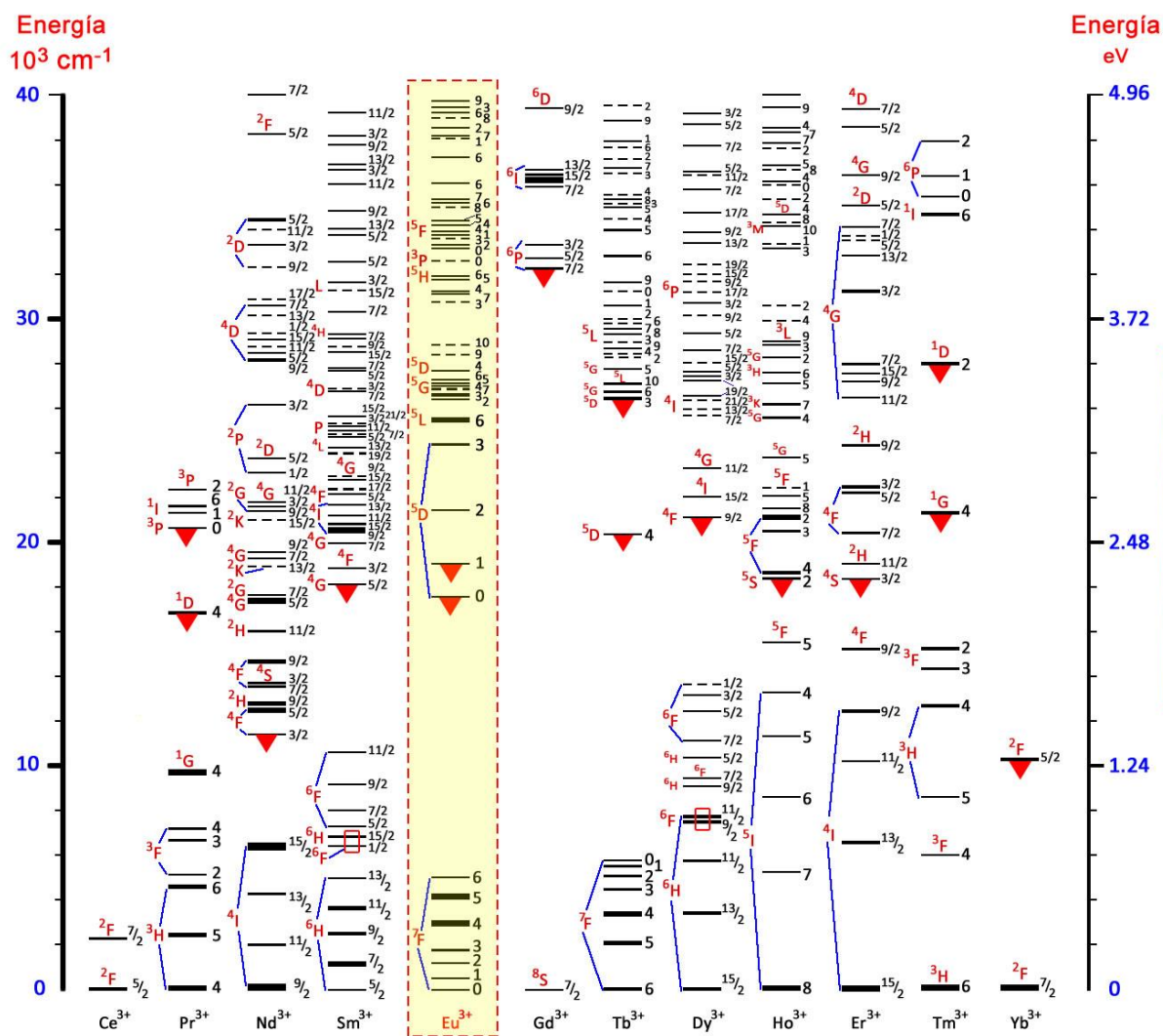


Figura 2. 2 Diagrama de energía de Dieke para los iones trivalentes de tierras raras ^{2,25,42,33,34,36-41}.

2.3 Transiciones ópticas de los lantánidos.

2.3.1 Transiciones interconfiguracionales $4f - 5d$ ($4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$)

Estas transiciones suelen ocurrir en el rango espectral UV en algunos lantánidos divalentes y trivalentes y corresponden a la promoción de los electrones $4f$ en el subnivel $5d$ que están permitidos por la regla de paridad, dando como resultado bandas anchas cuyo coeficiente de absorción está en el rango de $10^2 \sim 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Sin embargo, para la mayoría de las RE, las transiciones $4f - 5d$ son muy energéticas para ser utilizadas en aplicaciones clásicas. Además, como ya se mencionó, su energía depende fuertemente de la naturaleza química de su matriz, ya que los orbitales $5d$ son externos e interactúan directamente con los orbitales del ligando.

Las particularidades de estas transiciones se muestran en la figura 2.3, donde se observan los desdoblamientos de los niveles $5d$ del Eu^{2+} para diferentes matrices. El aumento de la fuerza del campo cristalino que rodea a los iones de Eu^{2+} conduce a una disminución del nivel más bajo de energía $5d$. Lo que permite una variación en el color de la emisión del ion, que está en función de la matriz utilizada ²⁵.

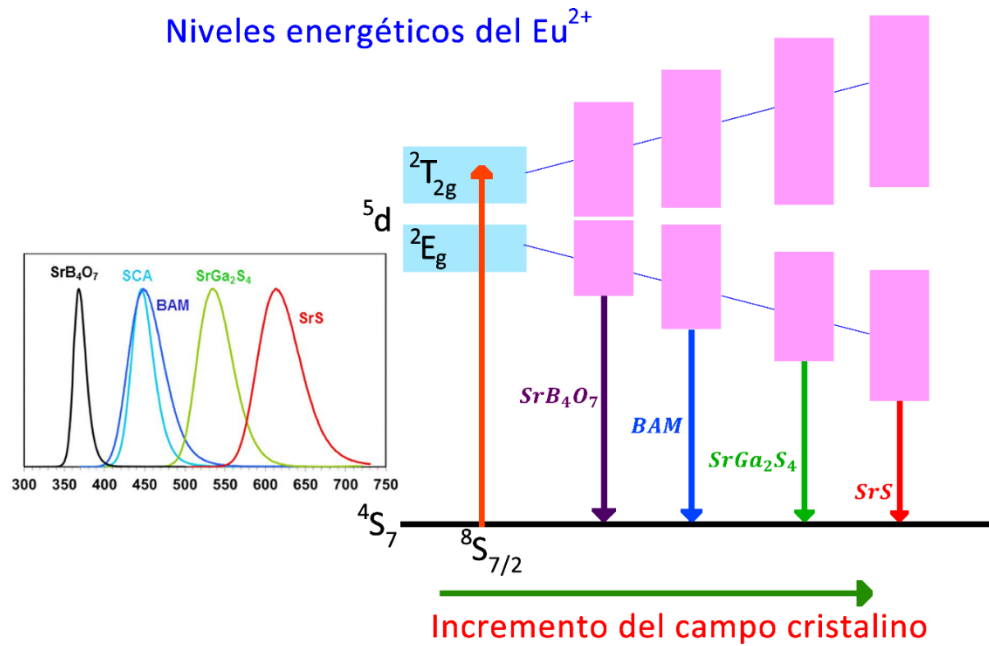


Figura 2. 3 División esquemática de los niveles de energía $5d$ del ion de Eu^{2+} en función de la matriz utilizada y su espectro de emisión asociado ²⁵.

2.3.2 Transiciones de transferencia de carga ($4f^n \rightarrow 4f^{n+1}L^{-1}$ donde $L = \text{ligante}$).

Las transiciones de transferencia de carga (TC) son interconfiguracionales y son esenciales para la sensibilización de la luminiscencia de los fósforos inorgánicos que contienen RE, debido a que juegan un papel muy importante en el mecanismo de absorción de varios fósforos, en particular de los que contienen Eu^{3+} . Estas transiciones están vinculadas entre el nivel de energía lleno más alto del ligando hacia los niveles de energía parcialmente llenos o vacíos de las RE. Sin embargo, se cree que el electrón proviene de la parte superior de la banda de valencia del material, ya que las TC que utilizan un ion de RE como dopante están íntimamente relacionadas con la posición del receptor de dopantes o el nivel de estado del donante con respecto a las bandas de conducción y de valencia del material huésped. Por otro lado, se sabe que las configuraciones medio llenas y completamente llenas tienen una mayor probabilidad de ser oxidadas, por lo que la banda de TC tiene la energía más baja ^{25,33,35,43}. Existen diversos mecanismos de TC que pueden sensibilizar o apagar la emisión de los centros luminiscentes de Ln^{3+} (Fig. 2.4) entre los que se encuentran ^{35,43,44}:

- a) **Las transiciones entre bandas** corresponden al proceso donde un electrón es excitado desde la parte superior de la banda de valencia hasta el estado excitado.
- b) **Las transiciones inter - lantánido** a la transferencia de electrones entre cualquiera de los dos iones de lantánido dopados en una matriz.
- c) **Las transiciones intra - lantánido** se refieren a el proceso donde el electrón es excitado desde su orbital ocupado $4f$ a un orbital desocupado $4f$ o $5d$. Suelen localizarse a bajos niveles de energía, por lo que la excitación de los iones de Ln^{3+} puede lograrse en el espectro visible.
- d) **La transferencia de carga** se refiere a la transferencia de electrones entre el dopante y la matriz huésped.
- e) **Estados de transferencia de carga Ligando – Metal (LMCT)**: estudiados principalmente para compuestos inorgánicos, influyen en la eficiencia cuántica

debido a la dependencia de su energía con respecto al ligante y los niveles del ion metálico y a la importancia del entrecruzamiento entre este estado y el estado excitado y fundamental del ion de RE.

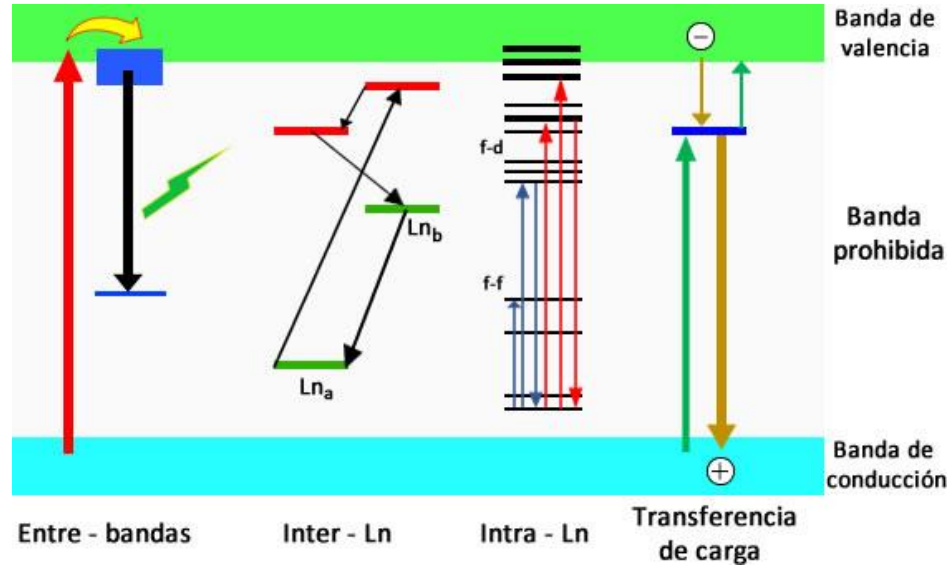


Figura 2. 4 Mecanismos de transferencia de energía que utilizan un ion de RE como centro activador ^{25,44}.

2.3.3 Transiciones intraconfiguracionales $f-f$

Las transiciones $f-f$ de los iones de RE se dividen en dipolo magnético y dipolo eléctrico y en algunos casos se observa una transición multi – dipolo. De acuerdo con la regla de selección de transición clásica, una transición es prohibida cuando $\Delta L = 0$, es decir, la transición del dipolo eléctrico $f-f$ está prohibida. Sin embargo, las reglas de selección se derivan de varias hipótesis que no siempre se cumplen experimentalmente, debido a que se introduce un término de paridad impar o un electrón anti paritario dentro de la configuración $4f^n$, por lo que las transiciones “prohibidas” y “permitidas” deben entenderse como transiciones de “baja probabilidad” y de “alta probabilidad”.

La emisión de los iones de RE involucra las transiciones intra – configuracionales $4f-4f$, que son transiciones de “baja probabilidad”, por lo que la vida útil del estado excitado es lo suficientemente larga ($\mu s - ms$) para permitir el uso de técnicas de resolución temporal ^{25,45-47}. Además, sus patrones de emisión se pueden reconocer fácilmente ya que su

comportamiento casi no se ve afectado por su entorno debido a la protección de los subniveles $5s^2 5p^6$. No obstante, debido a la naturaleza de las transiciones prohibidas $4f - 4f$, el coeficiente de absorción de los iones de lantánido es muy bajo ($<10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{2,8,10,45}. Por lo que se han utilizado diversos métodos que ayuden a mejorar las características luminiscentes $4f$, destacando el uso de ligantes orgánicos y/o cromóforos que son integrados al entorno de los iones y ayudan a absorber de manera eficiente la radiación UV y la transfieren al ion de lantánido (efecto antena), obteniendo coeficientes de absorción superiores ($10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{33,40,45,48}.

2.4 Técnicas utilizadas para mejorar las propiedades luminiscentes de las RE.

Con el fin de mejorar las propiedades fotoluminiscentes de los iones de RE y utilizarlos en las aplicaciones que ya se han mencionado, deben ser incorporados en una matriz que compatibilice sus propiedades con la aplicación deseada. Por ejemplo, los fósforos utilizados en convertir la radiación UV generada por el mercurio o el plasma de xenón dentro de una lámpara fluorescente, deben proporcionar una salida de luz homogénea y estable, incluso después de una prolongada exposición a esa radiación altamente energética. Por lo que a continuación se mencionan algunas matrices que permiten mejorar las características fotoluminiscentes de los iones.

2.4.1 Fósforos

Son materiales inorgánicos de tamaño micro o nano que están compuestos por una matriz (óxido, silicato, borato, fosfato o sulfuro) y un activador que puede ser un ion de RE, donde el ion sustituye algunos cationes (Fig. 2.5), obteniendo materiales con buenas propiedades fotoluminiscentes y una alta foto-estabilidad. Algunos métodos de síntesis son: la precipitación homogénea, el método sol-gel, la combustión, el dopaje por intercambio iónico, entre otros^{44,49,50}.

Su estudio crece a pasos agigantados, debido a la gran demanda de dispositivos fotoluminiscentes que ofrezcan una mejor resolución y una alta pureza cromática en su color, como la que se obtiene de estos materiales. Además, tienen una alta capacidad de

ajuste óptica y tiempos de vida útil largos, debido a las transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ y las interconfiguracionales $4f-5d$ ^{25,44,50}.

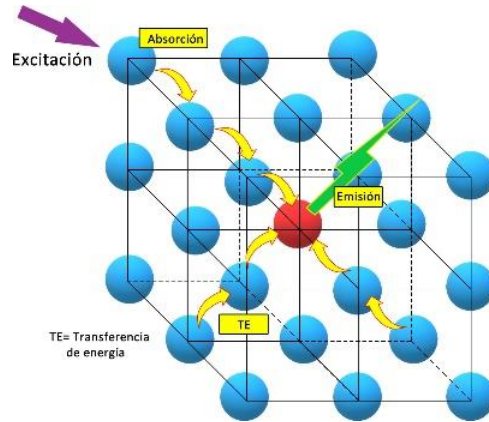


Figura 2. 5 Transferencia de energía entre la matriz huésped y el ion de lantánido.

2.4.2 Cristales y vidrios dopados con RE.

Los vidrios, vitrocerámicos y cristales dopados con iones de RE son un material prometedor para modular el manejo de la luz en un amplio rango espectral, por lo que son atractivas para aplicaciones como láseres y amplificadores ópticos. Se ha observado que la presencia de algunas nanopartículas (NP) de cristales, metales nobles o incluso semiconductores dopados simultáneamente con iones de RE permite alcanzar nuevas propiedades fotoluminiscentes, resultado de la interacción de la luz y la transferencia de energía entre los iones y las nanopartículas incrustadas. Especialmente para mejorar la eficiencia cuántica de las transiciones radiativas de iones de RE y ampliar el espectro de emisión espontánea se requieren materiales de bajo – fonón^{40,49}.

2.4.3 Complejos de tierras raras

Este es el método más eficiente para mejorar las características luminiscentes de las RE, obteniendo materiales cuya eficiencia cuántica es mucho mayor que la observada en otras matrices, sin embargo, poseen una baja estabilidad fotoluminiscente.

Como ya se ha mencionado, la baja luminiscencia de las RE se debe principalmente a su bajo coeficiente de absorción, por lo que desde que Weissman describió la posibilidad de sensibilizar la luminiscencia de un ion lantánido a través del uso de ligantes orgánicos

“antenas” que rodearan al ion Ln^{3+} , donde obtuvo un incremento en el coeficiente de absorción y por ende un aumento en la emisión, un sinnúmero de investigadores ha investigado el estudio del llamado “efecto antena” (Fig.2.6). No obstante, es importante mencionar que no cualquier ligante puede ser utilizado de manera exitosa en la funcionalización de los iones, por lo que se mencionarán algunos factores que deben controlarse para optimizar este proceso ^{2,8,35,45,47,48,51-53}:

- 1) El coeficiente de absorción molar del ligante debe ser muy eficiente.
- 2) El control de la esfera de coordinación es importante para la sensibilización, ya que la saturación de esta (6 - 10) evita la desactivación no radiativa del estado excitado (es decir, el apagamiento por grupos $O-H$ y $N-H$).
- 3) Se debe minimizar la superposición del nivel triplete del ligando con el nivel de excitación del ion Ln^{3+} para evitar los procesos de transferencia inversa (BT) y así maximizar las señales, es decir, el $\Delta E(T_1 \rightarrow \text{Ln}^{3+})$ debe estar en el rango de 2500 – 3500 cm^{-1} para evitar la energía de BT ^{2,10,48}.
- 4) Deben poseer un nivel de energía adecuado que permita una eficiente transferencia de energía del ligante al ion (Fig. 2.7b).



Figura 2. 6 Proceso de sensibilización de un ion Ln^{3+} a través del "efecto antena".

Es importante señalar que se han estudiado un número considerable de ligantes orgánicos, sin embargo, los que más han llamado la atención de los investigadores, debido a su alta sensibilización de las RE son las β - dicetonas, ya que han alcanzado altas emisiones luminiscentes y eficiencias cuánticas mayores al 70% debido a la alta efectividad de la transferencia de energía del β – dicetonato al ion Ln^{3+} , pero principalmente a sus prometedoras aplicaciones que van desde la ciencia de los materiales hasta el análisis biomédico ^{1,35,36,51}.

El mecanismo de transferencia de energía de los ligantes orgánicos a los iones de Ln^{3+} que tiene mayor aceptación es el propuesto por Crosby y Whan, y cuyo mecanismo sigue los siguientes pasos (Fig. 2.7a) ^{1,2,8,21,35,48,54–56}:

1. Cuando un complejo de RE es irradiado con luz UV, los ligandos orgánicos que rodean al ion lantánido, absorben la energía irradiada (luz), por lo que pasan de su estado fundamental a su estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$).
2. Una vez que el ligante se encuentra en su estado S_1 , la molécula experimenta una rápida conversión interna para disminuir los niveles vibracionales del estado S_1 hasta llegar a su nivel vibracional más bajo. El estado singulete puede ser desactivado radiactivamente al estado S_0 mostrando emisión molecular fluorescente o a través de un proceso no radiactivo llamado “Cruce entre sistemas” (ISC por sus siglas en inglés), donde la energía presente en el estado singulete S_1 pasa al estado triplete (T_1) del ligante.
3. Cuando la excitación del nivel T_1 conduce a una expansión relativamente grande entre el lantánido y el ligante, la transferencia de energía del T_1 al estado de excitación del Ln^{3+} se produce ($T_1 \rightarrow \text{Ln}^{3+}$), siempre y cuando los niveles de vibración T_1 se completen, es decir, la transferencia se detiene cuando se alcanza el nivel de vibración más bajo y es desactivado radiactivamente al estado S_0 a través de la transición prohibida $T_1 \rightarrow S_0$, donde el ligante tendrá una emisión fosforescente. En este proceso de transferencia de energía se involucran dos mecanismos: i) Dexter,

que implica una doble transferencia de electrones y requiere una buena superposición entre el ligando y los orbitales metálicos y ii) Förster, en el que el momento dipolar asociado con el estado T_1 se combina con el momento dipolar de los orbitales $4f$.

- Después de esta excitación indirecta por transferencia de energía, se conduce a un gran corrimiento tipo Stokes y el ion lantánido puede experimentar una transición radiactiva a un estado inferior $4f$ mediante un proceso eficiente de emisión (característica del ion utilizado) o puede desactivarse por procesos no radiativos o de transferencia inversa.

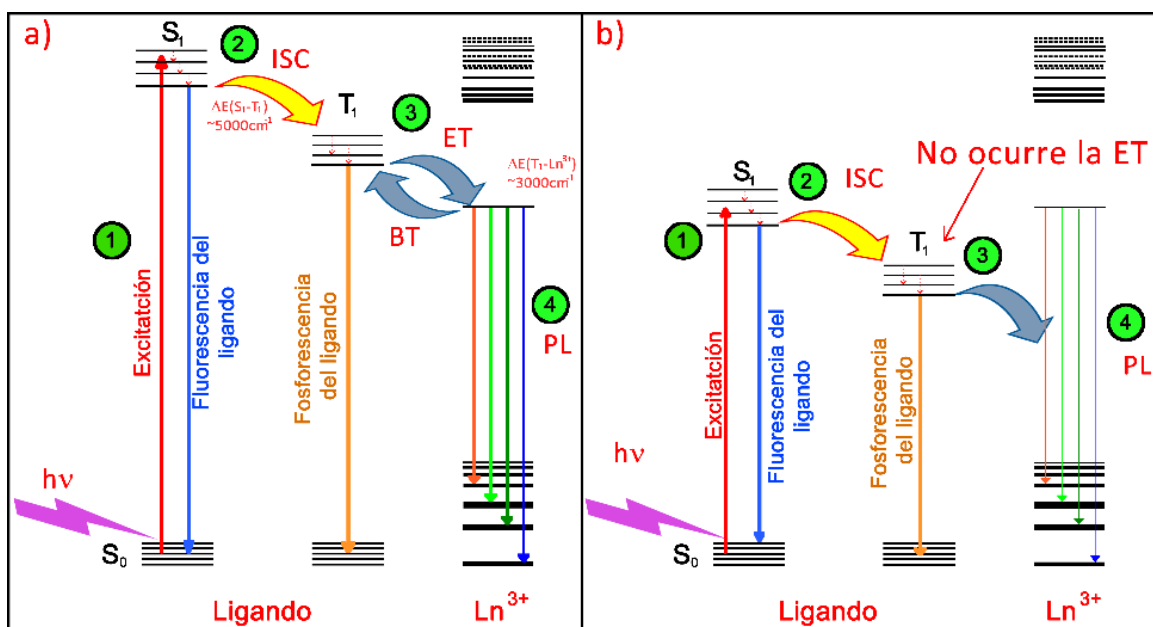


Figura 2. 7 Representación esquemática del “efecto antena”: a) Proceso exitoso, b) Proceso deficiente. Abreviaciones: ISC = cruce entre sistemas; ET = Transferencia de energía; BT= Transferencia de vuelta; PL = fotoluminiscencia.

A pesar de las excelentes características fotoluminiscentes que se observan en los complejos de RE, su baja estabilidad térmica, sus escasas propiedades mecánicas y su baja estabilidad fotoluminiscente que presentan al ser irradiadas con luz UV los hacen poco atractivos para las diferentes aplicaciones tecnológicas, por lo que es indispensable su incorporación en polímeros, cristales líquidos, materiales híbridos orgánico-inorgánico,

zeolitas L, materiales mesoporosos, nanopartículas de sílice o nanotubos de carbono de paredes múltiples, que les permite supera estos inconvenientes y proporcionar materiales híbridos con alto potencial para distintas aplicaciones tecnológicas, ¹.

2.5 1,3 - Dicetonas

Llamadas frecuentemente β - dicetonas, son el grupo de ligandos orgánicos más investigado en los complejos de RE, debido a que tienen una serie de propiedades muy particulares debido a su estructura (la presencia de dos grupos carbonilo separados con un átomo de carbono). Por lo general, se presentan como tautomerismos prototrópicos, el llamado tautomerismo ceto – enol, en soluciones y en sólidos. Un ejemplo simple es el equilibrio del tautomerismo ceto – enol de acetilacetona, como se muestra en la Fig. 2.8; por otro lado, el equilibrio del tautomerismo ceto – enol entre tres especies de beta – diceto, beta – ceto – enol y beta – enol – ceto, donde los sustituyentes R_1 y R_2 son diferentes, se muestran en la figura 2.9 ^{36,57}.

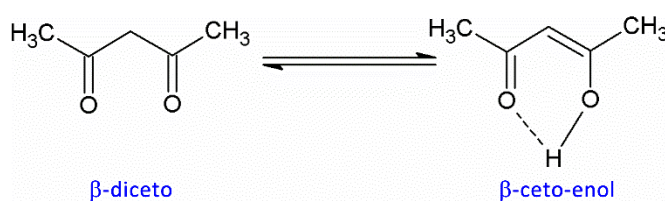


Figura 2. 8 Equilibrio de tautomerismo ceto – enol de la acetilacetona.

Las posiciones de los equilibrios del tautomerismo ceto – enol, están determinadas por las polaridades del disolvente y los sustituyentes. La presencia de sustituyentes más voluminosos parece ser la fuerza impulsora capaz de cambiar el equilibrio tautomérico hacia la forma menos estabilizada del β – diceto, como lo reveló Bertolasi et al. ⁵⁸, donde las β - dicetonas en solución ocurrieron sólo como un pequeño porcentaje del tautómero beta – diceto, contrario a los sólidos, donde la mayoría está exclusivamente en la forma beta – ceto – enol.

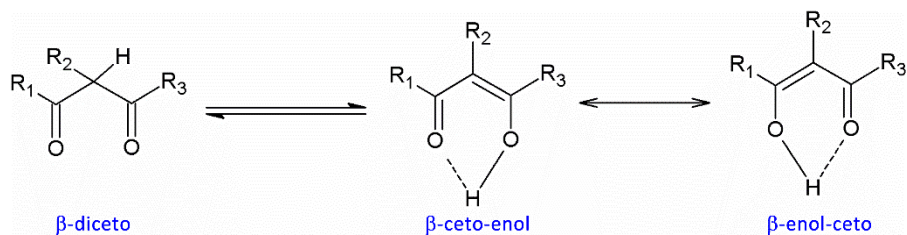


Figura 2. 9 Equilibrio de tauterismo ceto - enol de derivados de la acetilacetona.

Una β - dicetona se comporta como un ácido monobásico, ya que el protón en el α -carbón de su forma beta – diceto o el protón enol en la forma beta-ceto—enol se puede desprotonar fácilmente en un rango de pH apropiado, según los valores de pK_a de las β -dicetonas. Por lo tanto, la β – dicetona actúa como un ligando mononegativo bidentado O-O' para coordinar a un ion lantánido y formar complejos de lantánido estables.

Algunos tipos de β – dicetonas usados para la elaboración de complejos de RE son:

- a) **Ligandos mono(β -dicetona):** el más simple de todos es el 2,4-Pentanediona (HL^1), mejor conocido como acetilacetona (Fig. 2.10), que fue sintetizado hace más de 100 años por Claisen, que es la base para las β -dicetonas fluoradas que más atención han recibido, debido a que este tipo de ligandos se sintetizaron con el propósito de mejorar el poder de extracción mediante la reducción de la acidez de las β -dicetonas y mejorando las propiedades foto- electro- luminiscentes al reducir el apagamiento por vibraciones C-H. Además, estos ligandos fluorados mejoran la estabilidad térmica y la volatilidad de los complejos de RE. Algunos ejemplos se muestran en la figura 2.10 ^{36,59}.

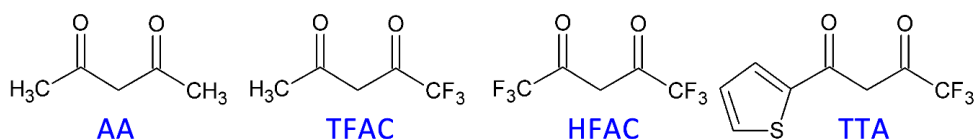


Figura 2. 10 Ligandos mono(β -dicetona); AA=Acetilacetona; TFAC=Trifluoroacetilacetona; HFAC=Hexafluoroacetilacetona; TTA=Tenoiltrifluoroacetona.

- b) **Ligandos Bis(β -dicetonas):** Han mostrado ser decoraciones eficientes o elementos estructurales para el autoensamblaje de complejos de Ln^{3+} metal-supramolecular altamente luminiscentes (Fig. 2.11) ^{36,60}.

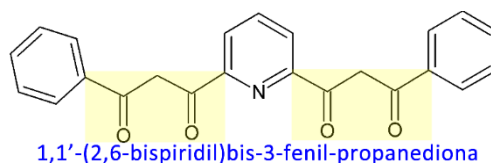


Figura 2. 11 Ejemplo de un ligando Bis(β -dicetona).

- c) **Ligandos ramificados β -dicetonas:** Los dendrímeros son macromoléculas ramificadas similares a árboles que consisten en un núcleo y uno o más dendrones y grupos de superficie. Han llamado la atención, debido a su estructura y propiedades únicas. La forma de árbol de los dendrímeros proporciona una gran área de superficie que puede ser injertada con cromóforos como el carbazol, lo que resulta en una gran sección transversal de absorción y en consecuencia la captura eficiente de fotones, así como un ajuste de la capacidad de transporte del portador y el efecto de aislamiento (Fig. 2.12).

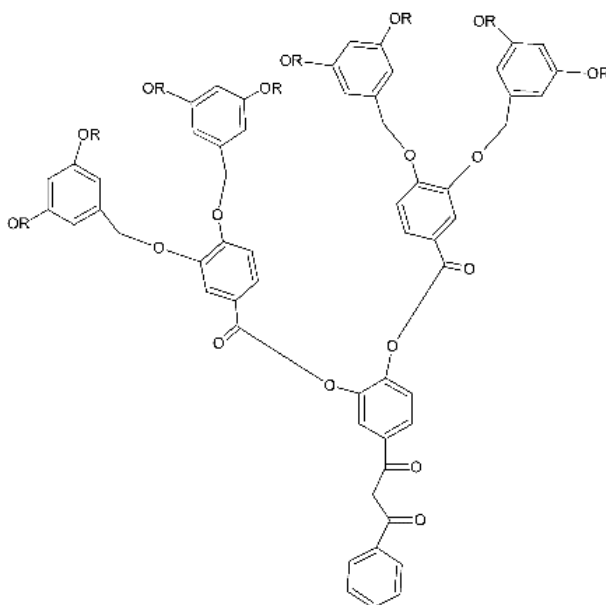


Figura 2. 12 Ejemplo de un ligando ramificado β -dicetona ⁶¹.

2.6 Procesos de extinción

La intensidad luminiscente puede disminuir debido a una gran variedad de procesos. Estas disminuciones son llamadas “apagamientos” (del inglés “quenching effect”). Existen tres tipos de apagamiento, sin embargo, los más comunes son, el estático, y el dinámico o colisional que deben tener contacto con el luminóforo y la molécula responsable del apagamiento. Por otro lado, el tercer tipo de apagamiento se conoce como *apagamiento de filtro interno*, que ocurre cuando la absorbancia total de una solución es alta (mayor a 0.1 au). Esto conduce a una reducción de la excitación a lo largo de la trayectoria. No obstante, este tipo de apagamiento no se clasifica entre los principales procesos de extinción, debido a que es un tipo trivial de apagamiento que no está realmente involucrado en las transiciones radiativas y no radiativas de la espectroscopia de luminiscencia^{5,8,26,62}.

Los dos tipos principales de apagamiento requieren del contacto molecular entre el fluoróforo y la molécula responsable del apagamiento “apagadores” (conocido en inglés como quencher). Sin embargo, en el caso del apagamiento por colisión, el *apagador* debe difundirse hacia el fluoróforo durante la vida del estado excitado. Por lo que al contacto con el fluoróforo regresará al estado fundamental sin la emisión de un fotón. En general la extinción se produce sin ningún cambio permanente en las moléculas, es decir, sin una reacción fotoquímica. Por otro lado, en el caso del apagamiento estático, se forma un complejo entre el fluoróforo y el *apagador*, y este complejo no tendrá ninguna emisión

Figura (2.13)^{26,62}.

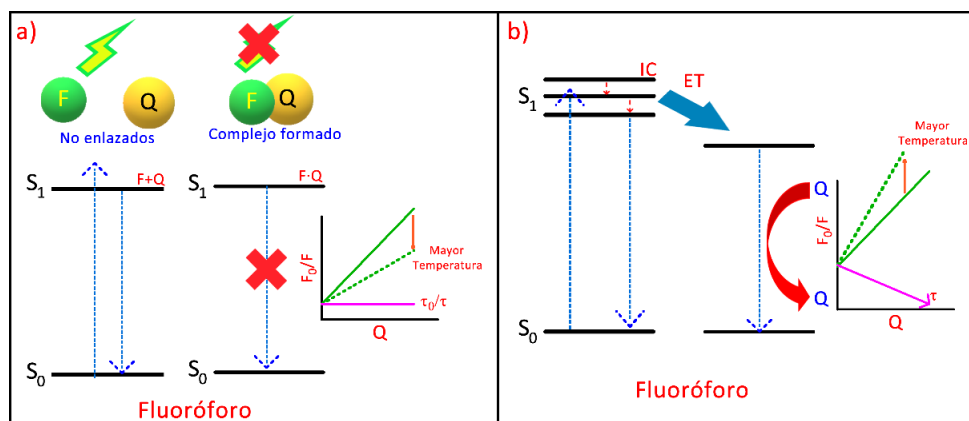


Figura 2. 13 Principales tipos de apagamiento: a) Estático y b) dinámico.

Finalmente, podemos decir que los mecanismos por apagamiento que podemos encontrar son: el apagamiento por temperatura, por relajación vibracional, el cruce entre sistemas, la emisión multi – fonón y la transferencia de energía entre iones de RE.

2.6.1 Apagamiento por temperatura

Este tipo de apagamiento es muy pobre y se atribuye a la reducción del coeficiente de absorción en función de la temperatura, es decir que conforme aumenta la temperatura disminuye la absorción, por lo que el proceso de excitación es menos eficiente. Sin embargo, no es el mecanismo cuyo apagamiento sea el más grande.

2.6.2 Apagamiento por relajación vibracional

El apagamiento por procesos no radiactivos es uno de los más comunes en los lantánidos, debido a que la relajación vibracional puede ser favorecida por la molécula utilizada como sensibilizador. Cuando el intervalo de energía entre los estados excitado y fundamental de los iones Ln^{3+} corresponden con la vibración de los enlaces químicos con números cuánticos vibratoriales mayores a 1 ($\nu > 1$), la emisión centrada en el Ln^{3+} se detiene de forma no radiactiva. Por lo tanto, se sabe que los enlaces de alta frecuencia de vibración, como O-H (3600 cm^{-1}), N-H (3300 cm^{-1}) y C-H (2900 cm^{-1}) son inactivadores por lo que los complejos de RE con estos enlaces químicos generalmente tienen un alta constante de velocidad no radiactiva. Por otro lado, se ha encontrado que algunos ligandos con enlaces de baja frecuencia como el C=O (1650 cm^{-1}), C-F (1200 cm^{-1}), P=O (1120 cm^{-1}), O-D (2200 cm^{-1}) o C-D (2100 cm^{-1}) pueden suprimir la relajación no radiactiva, ya que necesitan mayor energía de vibración (Fig. 2.14)^{5,7,15,63}.

Sin embargo, se ha observado que el apagamiento debido a la presencia del enlace C-H en algunos complejos no es dominante, es decir que se ha observado que la sustitución del enlace C-H por C-D no representan una gran diferencia en la intensidad de emisión del complejo. No obstante, la presencia de grupos O-H cerca del ion muestran un drástico apagamiento, por lo que se cree, que es el apagador más potente de la luminiscencia de las RE. Ermolaev y colaboradores⁶⁴, mostraron que la constante de desactivación del estado de excitación del Er^{3+} vía grupos O-H localizados a una distancia de $2.2 - 2.5 \text{ \AA}$ es del orden de

$(3 - 5) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, que es mucho mayor a la desactivación vía C-D a una distancia similar ($5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)^{5,65,66}.

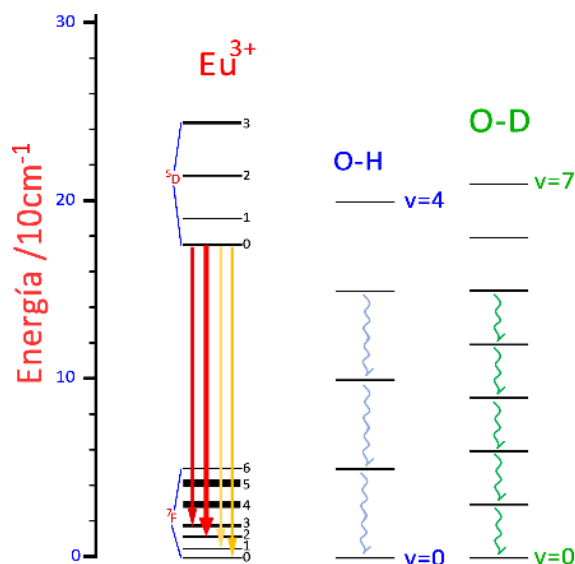


Figura 2. 14 Proceso de apagamiento de los grupos O-H y OD

2.7 Materiales híbridos basados en complejos de RE.

Las matrices inorgánicas puras tienen una serie de desventajas debido a su pobre estabilidad térmica y mecánica, por lo que los complejos de RE han embebidos en matrices como de sol-gel, sílica mesoporosa, Titania, líquidos iónicos, polímeros, matrices mixtas (como matriz de sílice – polímero), cristales líquidos, zeolitas y huéspedes funcionales (como nanoesferas magnéticas de sílice) que proveen a los materiales híbridos con las características necesarias para ser utilizados en aplicaciones tecnológicas tales como: centros concentradores de luz solar, amplificadores para comunicaciones ópticas, láseres, termómetros luminiscentes, imagen de resonancia magnética, etc. A continuación se dará una breve descripción de algunos de estos procesos, dando un panorama más amplio en el uso de materiales poliméricos^{1,19,67-69}.

2.7.1 Materiales híbridos Sol-gel.

Pueden combinar las cualidades ópticas de la sílice, su estabilidad térmica y su resistencia mecánica, con las características ópticas de los complejos orgánicos luminiscentes, además se pueden modular algunas propiedades como el índice de refracción, la energía del fonón y la transparencia mediante la elección adecuada de los componentes orgánicos e inorgánicos. El reactivo de partida de este tipo de silicatos es el $\text{Si}(\text{OR})_4$, donde R representa diferentes tipos de grupos orgánicos, como el etilo y el metileno. Y su hidrólisis podría ser catalizada por ácidos o bases.

En general, el proceso Sol – gel basado en complejos orgánicos de RE, implica la impregnación, el dopaje y la inmovilización química. Las principales deficiencias de la impregnación son la agrupación y la inestabilidad de los complejos de lantánidos en el huésped de sílice, ya que los complejos de lantánidos solo penetran en los espacios intermedios de la estructura de sílice, provocando problemas de separación de fase, dispersión y apagamiento por vibración, por lo que en los últimos años ha disminuido el interés por su investigación.

2.7.2 Materiales híbridos mesoporosos.

Introducidos por primera vez en 1992, son uno de los grupos más estudiados, debido a su potencial aplicación en catálisis, adsorción y detección, debido a sus propiedades únicas (gran área superficial, a la estructura ordenada de sus poros cuya morfología puede ser variada y al tamaño de poro controlable).

En este tipo de materiales, los complejos suelen ser introducidos mediante un método de dopaje físico, donde no ocurre ningún enlace fuerte entre las fases, solo pequeñas interacciones físicas tales como puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals o efectos estáticos débiles que se dan entre los materiales mesoporosos y los complejos, sin embargo las matrices mesoporosas son modificadas para obtener mejores propiedades luminiscentes y tiempos de vida más largos, por lo que los hace atractivos para diversas aplicaciones. Sin embargo, si se trata de enlazar covalentemente a la matriz mesoporosa y al complejo orgánico, se obtendrá una baja emisión, ya que ambos necesitan un ligante

funcional, lo que provoca una distribución poco homogénea que genera un agrupamiento de iones de lantánido, provocando un decaimiento en la luminiscencia.

Una variante de este tipo de materiales son los silicatos meso-estructurados, llamados materiales periódicos mesoporosos (PMOs por sus siglas en inglés), formados por policondensación hidrolítica de precursores órgano-silicos como puente, tales como el $(R'O)_3-Si-R-Si(OR')_3$ con dos trialcoxisilicio unidos por un grupo orgánico R, en presencia de un agente que dirige la estructura. Se obtienen materiales con poros del canal desocupado, por lo que la distribución de restos orgánicos e inorgánicos a nivel molecular es exitosa, dando como resultado mejores propiedades mecánicas e hidrotermales que los materiales de sílice mesopososa.

2.7.3 Complejos orgánicos de RE que contienen sistemas de líquidos iónicos.

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos, como la miscibilidad con el agua y otros solventes, la capacidad de disolución, la polaridad, la viscosidad y la densidad, podrían ajustarse al elegir la combinación apropiada de anión/catión. Debido a estas características, se han empezado a investigar sus características al ser dopados con complejos de RE, ya que pueden considerarse nuevos materiales luminiscentes “suaves”.

Estos materiales ofrecen varias ventajas, entre las que se incluyen la transparencia, el excelente rendimiento de conductividad iónica, la estabilidad en agua y diversos disolventes orgánicos y la capacidad de moldearse fácilmente en recubrimientos, barras o pellets, lo que los convierte en excelentes candidatos para su uso en sensibilizadores de celdas solares, baterías de combustión y dispositivos electroluminiscentes.

2.7.4 Complejos orgánicos de RE embebidos en una matriz polimérica.

Los polímeros son matrices ideales para los complejos de lantánido, debido a sus características (resistencia mecánica, flexibilidad, facilidad de procesamiento y bajo costo). Este tipo de materiales híbridos se puede obtener de dos maneras diferentes, dispersando el complejo de RE en el polímero o inmovilizando el complejo en el polímero. Sin embargo, el desarrollo de los polímeros luminiscentes basados en complejos de RE continúa

avanzando, desde el diseño de los complejos de lantánidos hasta la selección de la matriz polimérica, donde los polímeros basados en el complejo incluyen los sistemas individuales (complejo de lantánido único – polímero único), y los sistemas mixtos (complejos de lantánidos mixtos o matrices mixtas).

Los sistemas únicos, consisten en el uso de un complejo y un polímero, obteniendo mejoras en la eficiencia cuántica, debido a que la matriz polimérica podría actuar como co-sensibilizador de los iones de RE. Sin embargo, otros grupos sostienen que, al utilizar un polímero de alto peso molecular, el complejo es envuelto por la cadena polimérica y mantiene al donante y al aceptor cerca, lo que resulta en una transferencia de energía intermolecular efectiva, dando una alta eficiencia de sensibilización. Además, la combinación adecuada de ligantes y polímeros, puede mejorar la estabilidad térmica de las muestras.

Por otro lado, los sistemas mixtos están compuestos de uno o más complejos de RE y uno o más polímeros, por lo que se pueden obtener materiales multicolor, lo que los hace muy atractivos. Por ejemplo, Kai y colaboradores reportaron que las películas poliméricas a base de poli(metil – metacrilato) (PMMA) y los complejos de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 - (\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ presentan una emisión multicolor que puede ser modificada en función de la concentración de cada complejo, donde el PMMA actúa como co-sensibilizador, lo que le permite mejorar la intensidad de emisión de las películas ²¹.

Además, Miluski y colaboradores encontraron algo similar utilizando dos complejos diferentes, donde demostró una eficiente transferencia de energía del complejo de Tb al complejo de Eu, por lo que se ha determinado que el uso de una matriz polimérica con diferentes materiales orgánicos, pueden proporcionarnos nuevos materiales híbridos con microestructura y propiedades diferentes⁶⁹.

No obstante, es importante recordar que cada estructura polimérica tiene características diferentes, por lo que no podemos esperar que todas tengan el mismo comportamiento luminiscente en un sistema híbrido o único. Entre las que destacan para

aplicaciones fotoluminiscentes, se encuentran el PMMA, el poliestireno (PS), policarbonato (PC) y los acrílicos fluorados y deuterados.

2.8 Perspectivas

En este capítulo se mencionaron las características que debe tener un complejo orgánico de RE para que tenga una exitosa sensibilización, ya que como vimos depende de varios factores, además se debe evitar el proceso de cualquier tipo de apagamiento para que sea atractivo en las distintas aplicaciones luminiscentes de se mencionaron, por lo que resulta importante conocer algunas técnicas que permitan reducir algunos tipos de apagamiento.

En este trabajo se sintetizó un complejo a base de una β -dicetona que muestra un aumento en la eficiencia cuántica reportada en trabajos previos, además la estructura química obtenida es diferente a las ya reportadas.

Sin embargo, al igual que otros complejos, muestra un apagamiento de tipo dinámico, debido probablemente a las vibraciones presentes en el complejo, no obstante, al ser embebido en una matriz polimérica, se observó que el apagamiento tuvo una reducción considerable, además, las películas poliméricas poseen una excelente eficiencia cuántica que les permite tener una emisión visible a la luz del sol, lo que hace a estos compositos atractivos para aplicaciones como concentradores de luz solar en celdas solares, fibras ópticas y láseres.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

Con la finalidad de identificar los parámetros involucrados para la obtención de los complejos de Eu^{3+} con buenas características fotoluminiscentes y eficiencias cuánticas prometedoras, así como la reducción de su apagamiento al ser embebidos en una matriz polimérica, la metodología experimental se llevó a cabo de la siguiente manera.

1. Síntesis de diferentes compuestos de coordinación a base de Eu^{3+} empleando SI o TTA como ligantes, empleando un ambiente ácido – básico en la reacción.
2. Caracterización óptica de los compuestos de coordinación (se obtuvieron los espectros de emisión (PL) y de excitación (PLE) fotoluminiscente antes y después de ser irradiados con una lámpara de luz UV).
3. Caracterización estructural de los complejos (FTIR, XRD, TG y SEM).
4. Elaboración de películas poliméricas dopadas con complejos de Eu^{3+} por la técnica de recubrimiento por centrifugación y por vaciado.
5. Caracterización óptica de las películas luminiscentes antes y después de ser irradiadas con luz UV.
6. Caracterización estructural de las películas poliméricas con propiedades luminiscentes, con el fin de determinar si las características estructurales se modificaron.

3.1 Materiales utilizados.

Los reactivos utilizados para el desarrollo de esta investigación fueron: cloruro de europio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%), Succinimida ($\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$, 99.1%), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99%), ácido fórmico (CH_2O_2 , $\geq 98\%$), ácido salicílico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, $\geq 99\%$), ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ $\geq 99\%$) y bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , 99.7%) de la compañía Sigma – Aldrich; además, se utilizó bicarbonato de potasio (KHCO_3 , 99%) de JT Baker, por otro lado los solventes utilizados fueron: Cloroformo (CHCl_3 , 99.8%) y alcohol etílico absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.2%) de la compañía High Purity Reactivos Analíticos.

Y los polímeros utilizados fueron: Styroflex, Styrolux 3G46, y Styrolux 365D de la compañía Styrolution.

3.2 Técnicas de caracterización empleadas.

3.2.1 Caracterización óptica

La espectroscopia de fotoluminiscencia se llevó a cabo utilizando principalmente un espectrofluorímetro FluoroMax – P equipado con una lámpara de xenón de 150 W, empleando longitudes de onda de excitación de 396 ± 10 nm para los complejos y de 370 ± 10 nm para las películas poliméricas y una longitud de emisión de ~ 612 nm. Con aperturas de entrada y salida de 1 mm para los polvos, de 2 mm para las películas poliméricas obtenidas por la técnica de vaciado y de 3 mm para las películas obtenidas por centrifugación.

Se empleó un espectrofluorímetro Edimburgh Mod. FLS980 que utiliza una lámpara de xenón sin ozono de 450 W utilizando las mismas longitudes de onda de emisión y de excitación, pero con menores aperturas de entrada y de salida. Además, cuenta con una esfera integradora SM4, con la que se pudieron obtener las eficiencias cuánticas de los complejos y las películas poliméricas.

Los espectros de absorción de los complejos se obtuvieron mediante un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 25 UV-Vis en un rango de 200 – 700 nm con una velocidad de barrido de 240 nm/min.

3.2.2 Caracterización fisicoquímica

La estabilidad térmica del material se evaluó utilizando charolas de platino para alta temperatura en un equipo TGA Q5000, en un rango de 10 a 800°C en una atmósfera de nitrógeno, usando una velocidad de barrido de 10°C/min y una isoterma de media hora a una temperatura de 80°C.

El arreglo molecular de los complejos con las mejores características fotoluminiscentes, fueron resueltas empleando un equipo de difracción de rayos – X de monocristal Bruker D8 Venture utilizando una radiación Mo – K α ($\lambda=0.7107 \text{ \AA}$) a 50 kV y 1 mA, a una temperatura de medición de 140°K. La recopilación de los datos, reducción y aplicación de corrección por absorción se hizo con el software APEX 3 versión 2017 – 1. Además, se aplicó un método de corrección de absorción semi – empírica con el programa SADABS versión 2016 – 2. La estructura fue resuelta mediante métodos directos y completada mediante la diferencia de la síntesis de Fourier y se refinó mediante matrices de mínimos completos en los procedimientos F2 utilizando el paquete SHELX-2014-7. Además, se utilizaron programas cristalográficos bajo la suite WINGX.

Los patrones de difracción de rayos – X (XRD) se obtuvieron a través de un difractómetro Bruker D8 Advance Eco con una configuración geométrica Bragg – Brentano con radiación Cu K α_1 +K α_2 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) operada a 40 kV y 5 mA, en una ventana de 5 a 70° con un paso que varió en función de la muestra (0.02, 0.1, 0.5), empleando una rotación de 25 r.p.m.

La espectroscopia FTIR se utilizó para identificar los enlaces presentes en los complejos y en las películas poliméricas y para ello se utilizaron dos equipos, el primero fue un espectrómetro Varian 640 IF FTIR en la región espectral 550 – 4000 cm⁻¹. Además, se empleó el espectrofotómetro de FTIR Nicolet 6700 en el rango de 400 – 4000 cm⁻¹, donde se utilizó KBr para hacer pastillas del complejo y poder realizar las mediciones.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) fueron caracterizadas con un equipo de emisión de campo Jeol JSM-7401F.

Las muestras fueron preparadas dispersando mediante baño ultrasónico una pequeña cantidad de complejo en 1 ml de metanol y posteriormente se depositaron alícuotas de 10 ml (5) sobre rejillas de carbono. Las imágenes se obtuvieron operando a 5 kV a una distancia de 7.8mm.

3.3 Proceso de síntesis de los compuestos de coordinación a base de Eu^{3+} .

3.3.1 Complejos de Eu^{3+} utilizando Succinimida (SI) como ligante (EuSI), empleando un medio ácido – básico en la reacción.

Se sintetizaron diferentes compuestos de coordinación a base de iones de Eu^{3+} coordinados con Succinimida (SI), empleando una solución 0.25 M de un ácido ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, CH_2O_2 , $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ o $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), con el fin de modificar el entorno cristalino del ion Ln^{3+} , para obtener un incremento en la intensidad fotoluminiscente (PL) y una mayor estabilidad del compuesto, principalmente en ambientes acuosos, ya que en base a lo reportado por Stan et al. ²², el complejo de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, perdía sus propiedades de emisión al estar en un ambiente húmedo.

La reacción se llevó a cabo mediante la dispersión magnética de 1 mmol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 3 mmol de SI en 2 y 4 ml de agua desionizada respectivamente, durante 20 min, posteriormente se sometieron a un baño ultrasónico por el mismo periodo de tiempo; después se agregaron 200 ml de una solución ácida 2.5 M a la solución de Eu^{3+} , se le dio agitación magnética durante 10 min y se vació la solución de SI en la mezcla Eu – Ácido manteniendo la agitación por 15 min a una temperatura de 40°C. A continuación, se agregaron alícuotas de 1 ml de solución alcalina 1.5 M (NaHCO_3 en agua desionizada) hasta obtener el pH requerido (7 o 9). La solución final se mantuvo en agitación magnética durante 1h a 40°C.

La mezcla final se centrifugo a una velocidad de 10,000 rpm durante 10 min, precipitando el complejo obtenido, separándolo del solvente a través del proceso de decantación. Los tubos de material obtenido se colocaron en un desecador con silica seca al que se llevó a vacío y se mantuvieron por alrededor de 48 h a temperatura ambiente, obteniendo un polvo blanco con propiedades fotoluminiscentes. En el diagrama 3.1 se

muestra el proceso de síntesis de estas reacciones y en la tabla 3.1 se indica que muestras fueron obtenidas a través de este proceso.

Diagrama 3. 1 Síntesis de los complejos de Europio con succinimida utilizando un medio ácido - básico.

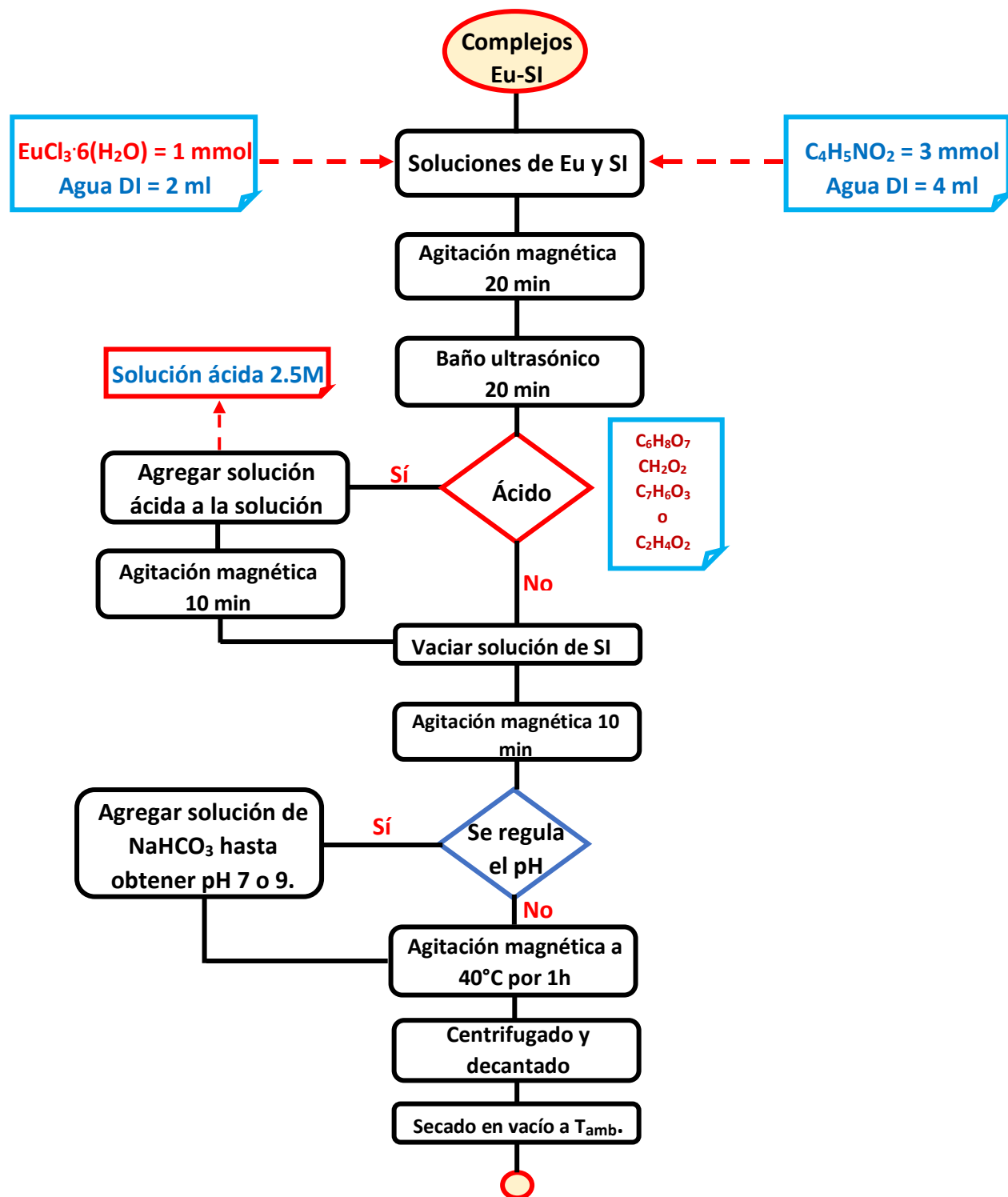


Tabla 3. 1 Muestras obtenidas en la síntesis de Eu-SI utilizando diferentes ácidos para obtener un medio ácido.

Muestra	Nombre	Ácido utilizado	pH7	pH9
1	EuL ₃ (H ₂ O) ₃	---	--	--
2, 3	EuSI	---	✓	✓
4, 5	EuSI-C	C ₆ H ₈ O ₇	✓	✓
6, 7	EuSI-F	CH ₂ O ₂	✓	✓
8, 9	EuSI-S	C ₇ H ₆ O ₃	✓	✓
10, 11	EuSI-A	C ₂ H ₄ O ₂	✓	✓

3.3.2 Complejos de Eu³⁺ empleando SI y 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) como ligantes.

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito en la síntesis de los complejos de EuSI, empleando C₆H₈O₇ en la reacción.

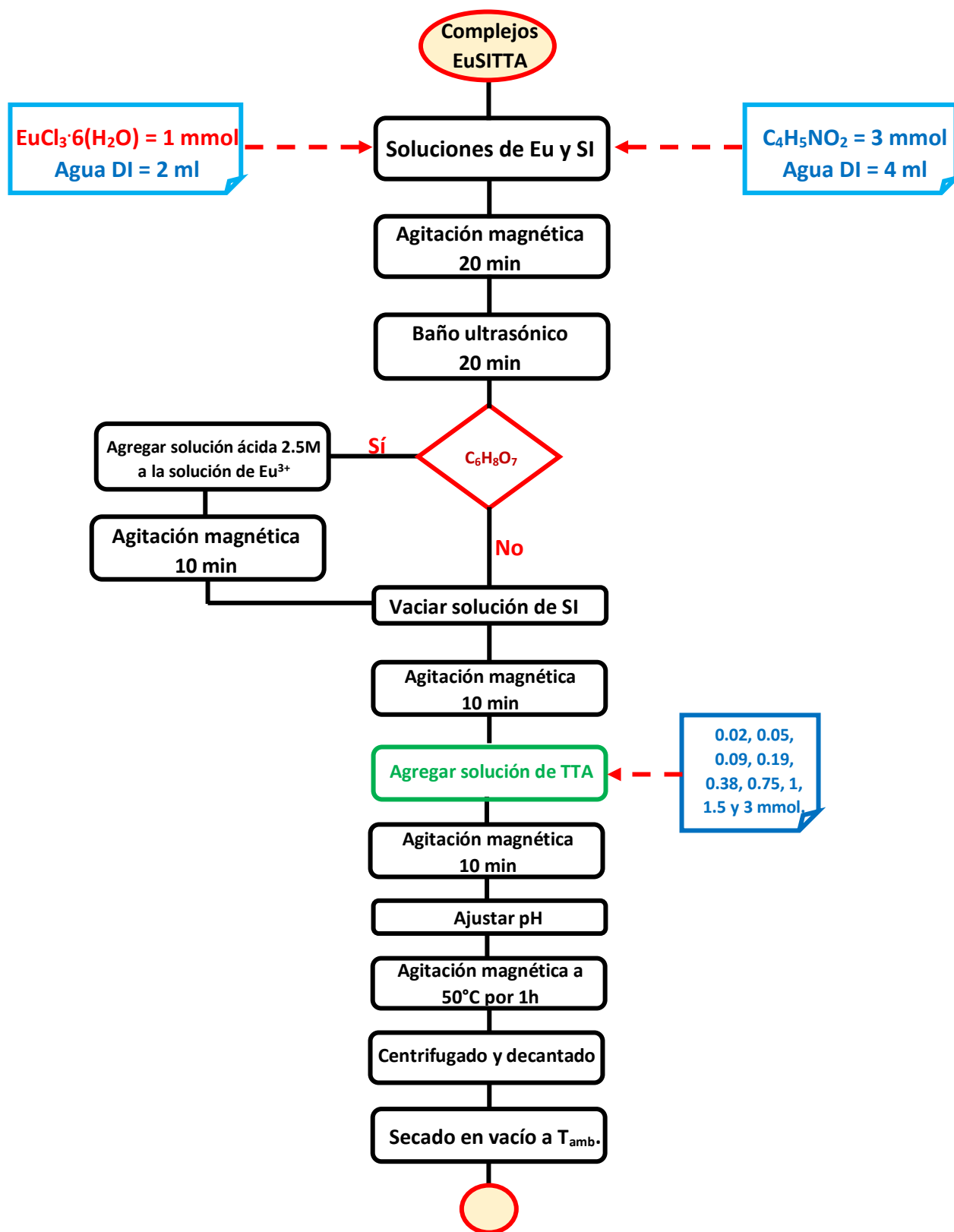
Una vez dispersadas magnética y ultrasónicamente las soluciones de Eu³⁺ y SI en agua desionizada, se agregaron 200 µl de una solución 2.5 M de ácido cítrico (AC) a la solución de Eu³⁺, agitándose magnéticamente durante 10 min, posteriormente se añadió la solución de SI y se mantuvo en agitación 10 min a una temperatura de 40°C, luego se agregó una solución 0.4 M de TTA previamente dispersada, que varió en función de la concentración molar deseada (0.02, 0.05, 0.09, 0.19, 0.38, 0.75, 1, 1.5 y 3 mmol). Entonces, se agregaron alícuotas de solución alcalina 1.5 M de NaHCO₃ en agua desionizada, hasta alcanzar un pH de 9. Una vez que se reguló el pH, se deja en agitación magnética a una temperatura de 50°C por 1h.

Se centrifugan las soluciones resultantes a 10,000 rpm durante 10 min y se elimina el exceso de agua resultante. Se colocan en un desecador con silica seca y se dejan alrededor de 48 h a temperatura ambiente, hasta obtener un polvo amarillo pálido completamente seco.

Tabla 3. 2 Muestras obtenidas de la síntesis de complejos de EuSITTA-C variando la concentración de TTA.

Muestra	Nombre	Ácido utilizado	TTA (mmol)
12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20	EuSITTA-C	C ₆ H ₈ O ₇	0.02, 0.05, 0.09, 0.19, 0.38, 0.75, 1, 1.5, 3

Diagrama 3. 2 Síntesis de los complejos de Eu^{3+} empleando SI y TTA como ligantes.



3.3.3 Complejos de EuTTA₃ con y sin el uso de un medio ácido.

Con el fin de comparar las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos de coordinación sintetizados en el punto 3.3.2 con los complejos de Eu(TTA)₃ previamente reportados^{19,54,70,71}, se sintetizó dicho compuesto, utilizando el procedimiento reportado con anterioridad, además, siguiendo el mismo procedimiento de síntesis, se agregaron 200 µl de AC en la solución de Eu³⁺, con el fin de determinar cambios en las propiedades ópticas.

Se dispersó 1 mmol EuCl₃·6H₂O en 2.5 ml de Agua desionizada y 3 mmol de TTA en 7.5 ml de etanol durante 20 minutos, posteriormente, se mezclaron ambas soluciones. Entonces, se agregó gradualmente una solución 1.5M de NaHCO₃ hasta obtener un pH 9. Se deja en agitación magnética durante 1 h a una temperatura de 50°C. La muestra resultante se centrifuga a la misma velocidad que las muestras anteriores, durante el mismo periodo de tiempo. Se dejan en vacío a temperatura ambiente hasta su secado.

En el caso del complejo de EuTTA₃ con AC, después de dispersar el EuCl₃·6H₂O, se agregaron 200 µl de una solución de AC (2.5 M) y se dispersó mediante agitación magnética durante 10 min, posteriormente se agrega la solución de TTA, se básica, centrifugaron y dejan en vacío para su secado.

Tabla 3. 3 Muestras obtenidas en la síntesis de Eu-TTA utilizando ácido cítrico para obtener un medio ácido.

Muestra	Nombre	Ácido utilizado	pH9
21	EuTTA ₃	---	✓
22	EuTTA ₃ -C	C ₆ H ₈ O ₇	✓

3.3.4 Complejos de Eu³⁺ utilizando SI y TTA como ligantes, empleando KHCO₃ como agente regulador de pH.

La síntesis de estos compuestos de coordinación se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.3.2 empleando 1 mmol de EuCl₃·6H₂O y las concentraciones de SI y TTA que se muestran en la tabla 3.4. El pH se modificó agregando alícuotas de 100 µl de una solución de KHCO₃ (2M) empleando agua desionizada como

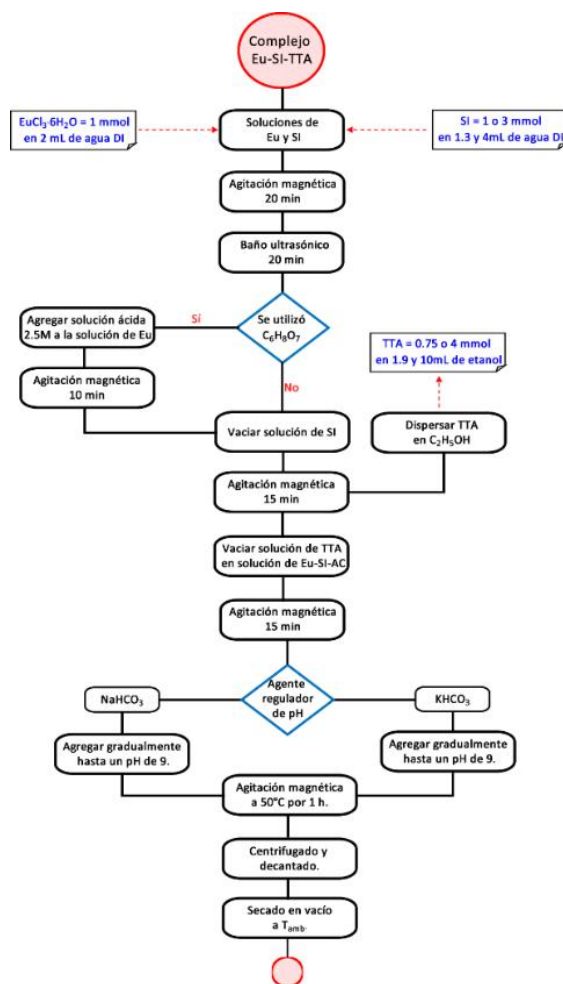
solvente. La solución final se mantuvo en agitación magnética moderada a una temperatura de 50°C durante 1 h.

Las muestras se centrifugaron a 10,000 rpm durante 10 min; se eliminó el exceso de solvente decantando el tubo de centrifuga. Se dejan en vacío a temperatura ambiente hasta su secado.

Tabla 3. 4 Muestras obtenidas de la síntesis de complejos de Eu-AC-SI-TTA variando la concentración del SI y TTA y utilizando dos reguladores de pH.

Muestra	Nombre	Ácido utilizado	SI (mmol)	TTA (mmol)
23	EuTTA ₃ SI-K	C ₆ H ₈ O ₇	1	4
24	EuTTASI ₃ -K	C ₆ H ₈ O ₇	3	0.75

Diagrama 3. 3 Síntesis de los complejos de Europio con SI y TTA como ligantes en un medio ácido – básico, utilizando NaHCO₃ o KHCO₃ como reguladores de pH.



3.4 Elaboración de películas poliméricas dopadas con compuestos de coordinación a base de iones de Eu^{3+} .

3.4.1 Limpieza de sustratos de vidrio.

Las superficies de vidrio y cuarzo contienen grupos de SiO_2 en su superficie, lo que las hace hidrófilas, sin embargo la exposición al medio y la manipulación provocan que se acumulen depósitos de grasa en su superficie y se vuelvan hidrófobas, por lo que se sumergen en una mezcla crómica (Mezcla de ácido sulfúrico concentrado y dicromato de potasio), con el fin de favorecer la formación de grupos $\text{Si}=\text{O}$, obteniendo una superficie hidrófila ⁷².

Los sustratos son lavados con dextran y enjuagados con agua desionizada y acetona. Posteriormente se sumergen en un contenedor con mezcla crómica a temperatura ambiente por al menos 48 h. Entonces son enjuagados con agua desionizada para eliminar la mezcla crómica del sustrato. Luego se colocan en un vaso de precipitados con agua desionizada y se llevan al baño ultrasónico durante 5 min, se tira el agua y se repite el procedimiento dos veces más. A continuación, se agrega acetona al vaso de precipitados y se colocan en el baño ultrasónico por cinco minutos. A continuación, se colocan en una caja Petri, completamente cerrada a temperatura ambiente para su secado.

3.4.2 Preparación de soluciones poliméricas (complejo – polímero).

La solución utilizada para la fabricación de películas poliméricas dopadas con compuestos de coordinación, mediante la técnica de centrifugación (Spin-coating, en inglés) y vaciado (drop-cast, en inglés), se obtuvo dispersando el compuesto de Eu^{3+} en CHCl_3 a diferentes concentraciones, empleando el baño ultrasónico durante 1 h, seguido de 30 min de agitación magnética. Entonces, se agrega 10% (w/v) de polímero y se mantiene en agitación magnética por 1h. Posteriormente, se elaboran los recubrimientos poliméricos por la técnica de centrifugación o vaciado.

3.4.3 Depósito por la técnica de recubrimiento por centrifugación.

Las películas poliméricas fabricadas por la técnica de centrifugado se obtuvieron empleando un equipo de Spin coating Laurell Modelo WV-200-4NPP. La velocidad de giro del disco rotatorio (Spin) que se maneja fue de 2000 rpm utilizando una aceleración de 1,000 rpm durante 20 s.

Los recubrimientos se elaboran colocando el sustrato (vidrio o cuarzo) sobre el Spin y se depositan ~0.5 ml de solución que se distribuye uniformemente en el sustrato, se centrifugan y se colocan en cajas Petri. La muestra se seca a una temperatura de 20°C por 12 h.

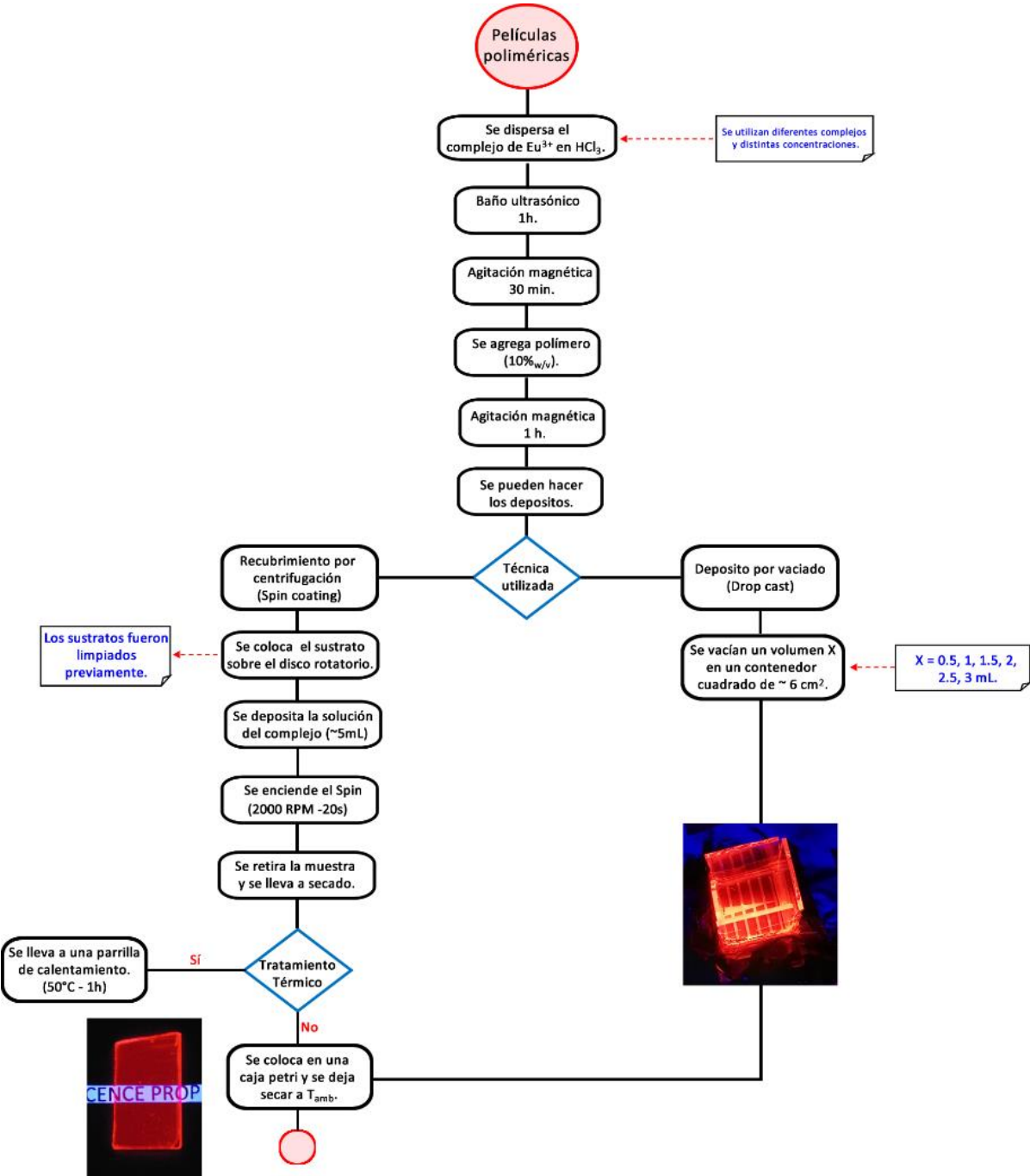
3.4.4 Depósito por la técnica de vaciado.

Los recubrimientos fabricados empleando la técnica de vaciado, se obtienen vaciando la solución “complejo – polímero” sobre un sustrato (vidrio o cuarzo) colocado en un contenedor rectangular de 6 cm². El espesor de la película polimérica varía en función del volumen vaciado. Una vez depositada la solución, se dejan a una temperatura de 20°C hasta que se evapora completamente el solvente.

3.5 Recubrimiento polimérico de las celdas solares.

El recubrimiento de la celda solar se realiza empleando la técnica de vaciado descrita en el punto 3.4.4, solo que en lugar de colocar un sustrato se coloca una celda solar (a la que se le soldó un hilo de oro) sobre papel aluminio. El espesor de esta película es de alrededor de 15 μm y se obtiene al vaciar 1.5 ml de solución polimérica sobre la celda y dejándola secar por de 12 h a una temperatura de 20°C.

Diagrama 3. 4 Elaboración de películas poliméricas por la técnica de recubrimiento por centrifugado y vaciado.



Capítulo 4.

Análisis y discusión de resultados

Las propiedades ópticas de los complejos luminiscentes de Ln^{3+} tienen especial interés, debido a que su emisión está bien definida, además sus eficiencias cuánticas suelen ser altas, lo que los hace atractivos en distintas aplicaciones tecnológicas, no obstante, su alto grado de fotodegradación es un problema que sigue siendo de gran interés para distintos grupos de investigación. Sus características fotoluminiscentes están relacionadas con la estructura molecular que rodea al ion, por lo que es de vital importancia conocer dichas características. Este capítulo muestra las propiedades ópticas y estructurales de los compuestos de coordinación mencionados en el capítulo 3. La intensidad PL de los compuestos de EuSI aumenta en un 800% al utilizar un ambiente ácido – básico en la síntesis, además, disminuye el porcentaje de atenuación al ser irradiados con una lámpara de luz UV. Al agregar TTA en el compuesto de EuSI – C y emplear NaHCO_3 o KHCO_3 se obtuvieron dos compuestos cuya intensidad PL es superior al EuTTA_3 y el proceso de foto – degradación aminoró. Al resolver la esfera de coordinación (estructura cristalina) de estos compuestos se observó que el proceso de coordinación es diferente a los ya reportados^{36,45,70}, ya que utiliza al Na^+ o el K^+ permiten interactuar al compuesto con otras moléculas. Las estructuras se obtuvieron por la técnica de difracción de rayos X de monocristal y los resultados están en concordancia con los obtenidos por las técnicas de PL y FTIR.

4.1 Propiedades ópticas y estructurales del complejo de Eu^{3+} con Succinimida (SI), utilizando un medio ácido – básico.

4.1.1 Propiedades ópticas de los complejos de EuSI.

En la figura 4.1 se presentan los espectros de emisión y excitación normalizados de los compuestos de coordinación de a) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, b) EuSI (pH 7 y 9), c) EuSI-C (pH7 y 9), d) EuSI – F (pH 7 – 9), e) EuSI – S (pH 7 y 9) y e) EuSI – A (pH7 y 9) que fueron mencionados en la tabla 3.1

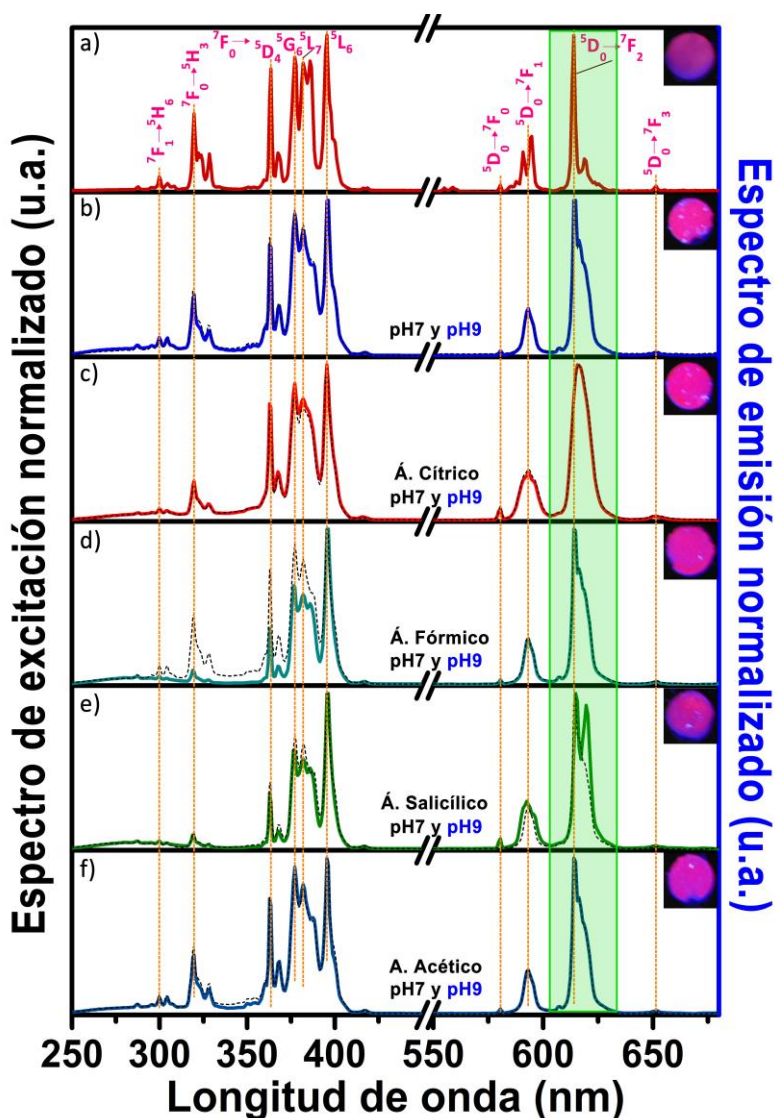


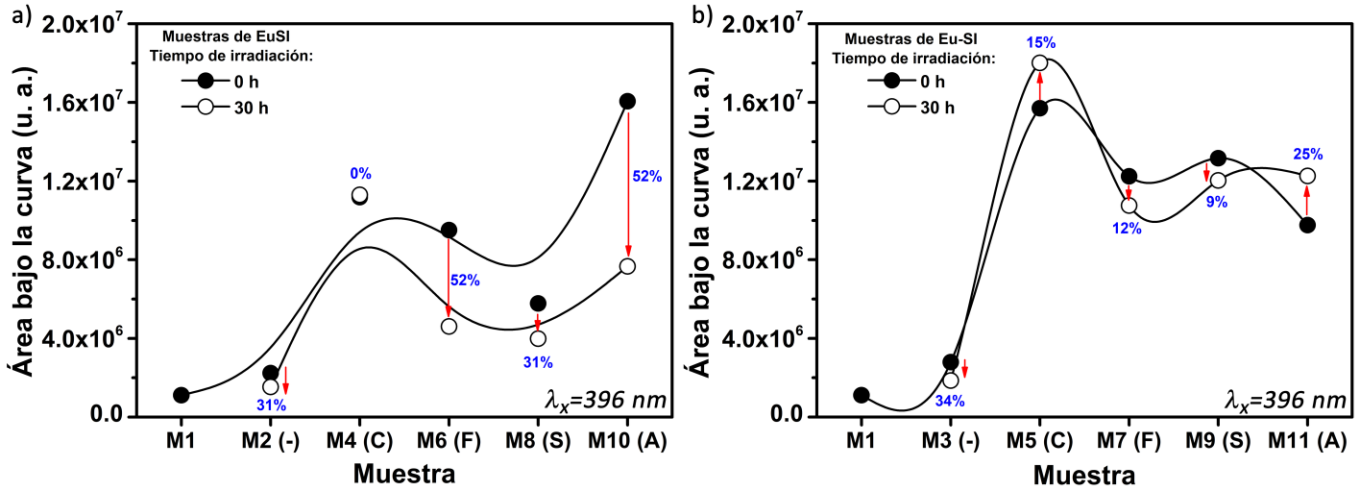
Figura 4. 1 Espectros de excitación y emisión normalizados de las muestras de EuSI con diferentes ácidos, empleando una $\lambda_e=614$ nm y una $\lambda_x=396$ nm. Los recuadros muestran los complejos con pH 9 al irradiarlos con una lámpara Mineralight Lamp Multiband UV a una $\lambda_x=366$ nm

Los espectros de excitación se obtuvieron monitoreando la emisión de 614 nm. Muestran picos en 319, 363, 377, 382 y 392 nm asociados a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_6$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_7$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ características del Eu^{3+} . Entre estos picos, el más intenso se observa en 395 nm que ha sido utilizado para excitar el Eu^{3+} . Además, se observa que los compuestos con ácido fosfórico (AF) y ácido salicílico (AS) exhiben una disminución en la intensidad en las bandas de excitación presentes en 363, 377 y 382 nm, asociado a un posible cambio en el campo cristalino del ion de Eu^{3+} ^{1,51,73}.

Los espectros de emisión (Fig. 4.1) muestran un cambio en función del ácido utilizado, principalmente en la banda asociada a las transiciones dipolo eléctrico (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) ubicada en ~614 nm. Los compuestos de coordinación que emplearon un ambiente alcalino (Fig. 4.1b) o un ambiente “ácido – básico” en el proceso de complejación (Fig. 4.1c-f) exhiben una banda dipolo eléctrico (614 nm) más ancha, que indica un cambio en la cristalinidad del complejo ^{4,5,8,48,65}. Mientras que las bandas asociadas a las transiciones dipolo magnético (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) presentes alrededor de 590 nm, pierden el desdoblamiento observado en el complejo de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (Fig. 4.1a) debido a un cambio en el campo cristalino, ya que reportes previos indican que la presencia de una sola banda alrededor de 590 nm se asocia a un campo cristalino cúbico o icosaédrico, mientras que un desdoblamiento se asocia a campos cristalinos hexagonales, tetragonales o trigonales ⁴⁸, confirmando que la presencia de un ambiente “ácido – básico” en la reacción, modifica el entorno del ion de Eu^{3+} , lo que podría modificar las características fotoluminiscentes (PL) de los complejos.

La figura 4.2 presenta el área bajo la curva del rango de 570 – 670 nm de los espectros de emisión de las muestras ya mencionadas. Se observa que al modificar el pH de la síntesis reportada por Stan et al. (Fig. 4.2 a(pH7) y b(pH9)) ²², la intensidad PL se triplica. Sin embargo, el uso de un ambiente “ácido – básico” mejora la intensidad PL entre 5 y 14 veces, dependiendo del ácido y pH utilizado. El mayor incremento en la intensidad se observa en los compuestos con un pH9. Conjuntamente, el proceso de foto – degradación muestra una disminución en los compuestos con AF y AS mientras que en los compuestos con AC y AA no se observa. El incremento en la intensidad se debe al cambio en el campo cristalino que se mencionó anteriormente, mientras que la disminución en el proceso de apagamiento

debido a la exposición de luz UV podría estar asociado a una disminución de los grupos OH presentes en la esfera de coordinación, debido a una posible coordinación del ion de Eu^{3+} con algún grupo carboxilo ^{4,5,8,48,65}.



En la tabla 4.1 se muestra la relación asimétrica de cada uno de los compuestos de coordinación mencionados en esta sección. La relación asimétrica sirve para determinar la simetría de los compuestos y permite determinar la probabilidad con la que los procesos radiactivos pueden llevarse a cabo (a menor simetría, mayor probabilidad “emisión”), para ello se determina la relación que existe entre el dipolo eléctrico y el dipolo magnético empleando la ecuación 4.1 ^{51,74}.

$$I_{as} = \frac{A_e}{A_m} = \frac{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \dots \dots \dots (4.1)$$

Donde:

I_{as} = Relación asimétrica; A_e = Área bajo la curva de la transición dipolo eléctrico (590nm) y A_m = Área bajo la curva de la transición dipolo magnético (612 nm).

Tabla 4. 1 Relación asimétrica de los complejos de EUSI al utilizar un medio ácido – básico.

Muestra	pH 7 (M2, M4, M6, M8, M10)			pH 9 (M3, M5, M7, M9, M11)		
	Dipolo magnético (A _m)	Dipolo eléctrico (A _e)	Relación asimétrica (I _{as} =A _e /A _m)	Dipolo magnético (A _m)	Dipolo eléctrico (A _e)	Relación asimétrica (I _{as} =A _e /A _m)
1. EuL ₃ (H ₂ O) ₃	1,111,179	1,956,653	1.76			
2, 3. EuSI	569,075	2,234,924	3.93	701,892	2,790,175	3.97
4, 5. EuSI-C	3,572,129	11,184,688	3.13	5,039,107	16,311,298	3.23
6, 7. EuSI-F	2,591,043	9,510,653	3.67	2,997,946	12,246,974	4.09
8, 9. EuSI-S	1,554,880	5,774,179	3.71	3,959,883	13,164,517	3.32
10, 11. EuSI-A	4,255,621	16,062,924	3.77	2,391,781	9,760,206	4.08

La relación asimétrica pasó de 1.76 para el complejo de EuL₃(H₂O)₃ a ~3.5 en los compuestos de coordinación que emplearon un ambiente “ácido – básico” para su síntesis, lo que confirma que el aumento en la intensidad PL de los compuestos de coordinación se debe a un cambio en el entorno simétrico del ion de Eu³⁺ ^{6,21,51,54}.

4.1.2 Propiedades estructurales de los complejos de EuSI empleando AC en su síntesis.

A continuación, se analizan las propiedades estructurales del complejo de EuSI – C/pH9 debido a su bajo porcentaje de foto – degradación y su incremento en la intensidad PL (~800% más intenso que el EuL₃(H₂O)₃).

4.1.2.1 Espectros FTIR del EuCl₃·6H₂O con y sin AC.

La figura 4.3 muestra los espectros FTIR[†] de: a) EuCl₃·6H₂O, b) EuCl₃·6(H₂O)/HCitH₃ (Eu – C), c) EuHCitH₃ (AC = 2 mmol)⁷⁵ y d) C₆H₈O₇. Donde se observa que el espectro obtenido del EuCl₃·6H₂O (Fig. 4.3a) muestra solo dos bandas, una en 1625 y la otra en 3244 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de δ(H-O-H) y ν(O-H). El espectro de AC (Fig. 4.3b) tiene bandas en 933, 1136, 1389, 1427, 1695, 1739, 2641, 3286 y 3490 cm⁻¹ asociadas a γ(C-OH), ν(C-OH), ν(COOH), β(C-OH), ν(C=O), ν(C=O), ν(COOH), ν(OH) y ν(C-OH) ⁷⁶⁻⁷⁸. El espectro de EuCl₃·6(H₂O)/HCitH₃ (Fig. 4.3b) muestra un comportamiento similar al del EuCl₃·6H₂O, no obstante, se aprecia la presencia de nuevas vibraciones características del C₆H₈O₇, sin

[†] Equipo utilizado: Varian 640 IF FTIR.

embargo, la banda principal del carboxilo no muestra corrimientos y las vibraciones asociadas a los grupos C-OH se mantienen en el mismo número de onda, confirmando que al tener una baja concentración de $C_6H_8O_7$ en una solución ácida (pH 0), no se lleva a cabo el proceso de complejación entre el AC y el Eu^{3+} , no obstante, podría favorecer el efecto de impedimento estérico espacial⁷⁹. En la tabla 4.2 se resumen las transiciones observadas.

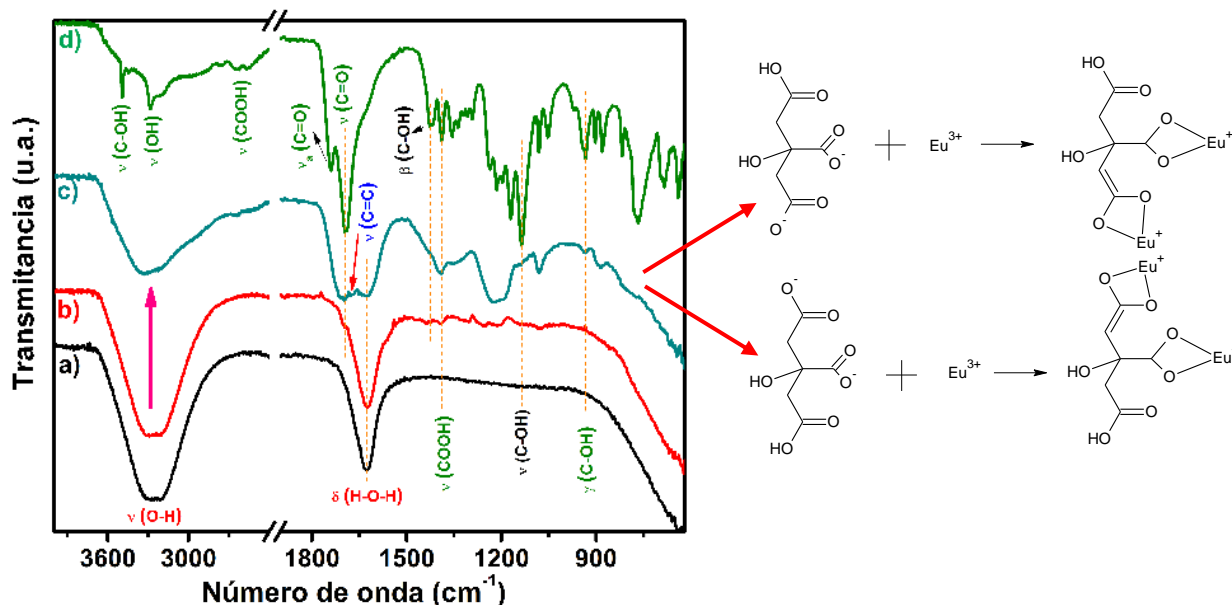


Figura 4. 3 Espectro FTIR de: a) $EuCl_3 \cdot 6(H_2O)$, b) $EuCl_3 \cdot 6(H_2O)/HCitH_3$, c) $EuHCitH_3$, y d) $C_6H_8O_7$. Y se muestra la posible complejación del $EuHCitH_3$, obtenida debido a una alta concentración de AC en un medio ácido.

El espectro FTIR de $EuHCitH_3$ (Fig. 4.3c), exhibe la aparición de una nueva vibración alrededor de 1677 cm^{-1} que podría estar asociado a la aparición de un enlace $\nu(C=C)$ debido a la complejación del citrato a través del grupo carboxilo que muestra una vibración en 1739 cm^{-1} y que desaparece, además la vibración observada en 1697 cm^{-1} muestra un corrimiento en este espectro de 10 cm^{-1} , por otro lado, la región de $1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$, atribuida a algunos grupos C-OH es modificada, lo que indica la complejación del citrato con el Eu^{3+} , tal y como lo reportan trabajos previos (En la figura 4.3 se muestra la estructura reportada previamente)^{21,76,80-83}.

4.1.2.2 Espectros FTIR de los complejos de EuSI con y sin AC.

La figura 4.4 muestra los espectros FTIR de las muestras de a) SI, b) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ y c) EuSI-C^\ddagger . El espectro FTIR de la SI, muestra sus vibraciones características y se encuentran resumidas en la tabla 4.2. Mientras que el complejo de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, exhibe las bandas asociadas a la SI con corrimientos de entre 2 y 4 cm^{-1} , lo que nos indica que no se llevó a cabo el proceso de complejación, además aparece una banda en 1631 cm^{-1} atribuida al $\delta(\text{H-O-H})$, observada en el espectro del $\text{EuCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, por otro lado, la banda asociada a las vibraciones OH aumenta ^{81,83–85}.

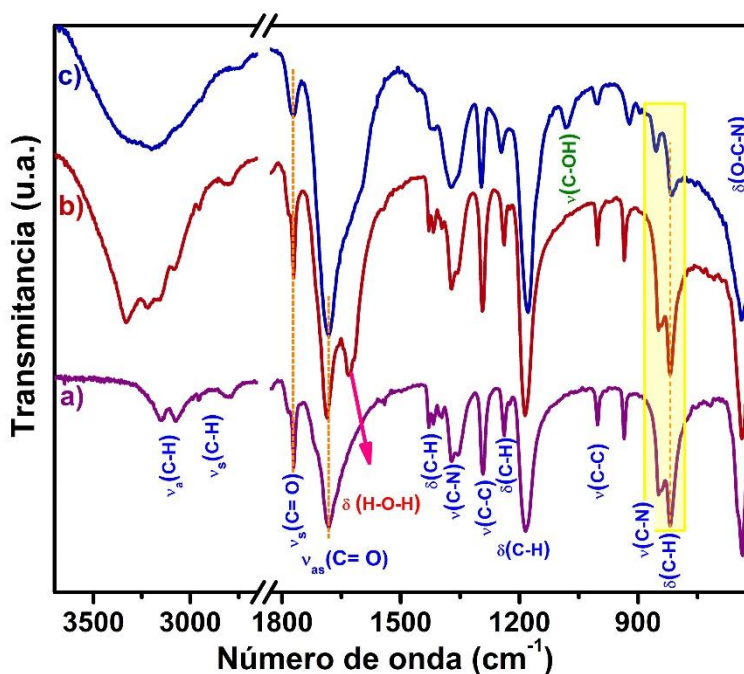


Figura 4. 4 Espectro FTIR de: a) SI, b) M1 ($\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$), c) EuSI-C .

El espectro de EuSI-C exhibe un comportamiento ligeramente diferente, ya que las bandas observadas entre 750 y 1000 cm^{-1} disminuyen drásticamente, además muestran un corrimiento de $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$ y aparece una banda asociada a la vibración $\nu(\text{C-OH})$, debido a la presencia de AC, asimismo, la banda asociada al $\delta(\text{C-H})$ presenta un corrimiento de 8 cm^{-1} y desaparece la banda asociada con el $\delta(\text{H-O-H})$, indicando una ausencia de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

[‡] Equipo utilizado: Varian 640 IF FTIR.

mostrando un proceso de síntesis eficiente, lo que confirma cambios en el campo cristalino de los complejos al utilizar AC en la síntesis ^{51,83,85,86}.

Tabla 4. 2 Asignación de las frecuencias de vibración (cm^{-1}) en el espectro IR de las muestras M1 y M5, además de sus materias primas y algunas combinaciones que nos permitieron entender mejor el proceso de complejación ^{22,75-78,87-89}.

Asignación	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{EuCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})/\text{HCitH}_3$	EuHCitH_y	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	SI	$\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$	EuSI-C
$\delta(\text{O-C-N})$							640
$\delta(\text{C-H})$							814
$\nu(\text{C-N})$							854
$\gamma(\text{C-OH})$			933	933			
$\nu(\text{C-C})$					1003	1003	1003
$\nu(\text{C-OH})$ & $\nu(\text{C-O})$				1082			1084
$\nu(\text{C-OH})$				1136			
$\delta(\text{C-H})$					1184	1186	1178
$\delta(\text{C-H})$			1225		1238	1238	1246
$\nu(\text{C-C})$					1292	1294	1296
$\nu(\text{C-N})$					1355,1371	1356,1371	1372
$\nu(\text{COOH})$			1390	1389			
$\beta(\text{C-OH})$				1427			
$\delta(\text{C-H})$					1429	1429	1423
$\delta(\text{H-O-H})$	1625	1624	1628			1631	
$\nu(\text{C=C})$			1677				
$\nu_a(\text{C=O})$					1682	1686	1682
$\nu(\text{C=O})$			1697	1706			
$\nu(\text{C=O})$				1739			
$\nu_s(\text{C=O})$					1770	1770	1772
$\nu(\text{COOH})$				2641			
$\nu_s(\text{C-H})$					2804	2806	2752
$\nu_s(\text{C-H})$					2957	2954	
$\nu_a(\text{C-H})$					3074	3082	
$\nu_a(\text{C-H})$					3152	3184	
$\nu(\text{HO})$	3244	3262	3333	3286		3220	3223
$\nu(\text{C-OH})$				3490			

4.1.2.3 Micrografías SEM de los compuestos de EuSI.

En la figura 4.5 se muestran las micrografías SEM de los compuestos de coordinación de: a) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, b) $\text{EuSI} - \text{C}$ (pH9). Se observa que el tamaño y la forma del complejo de la muestra de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (Fig. 4.5a) es similar al reportado por Stan et al. ^{22,89}, por lo que en función a los resultados de FTIR, XRD y las imágenes SEM se confirma que la síntesis se llevó a cabo de manera exitosa.

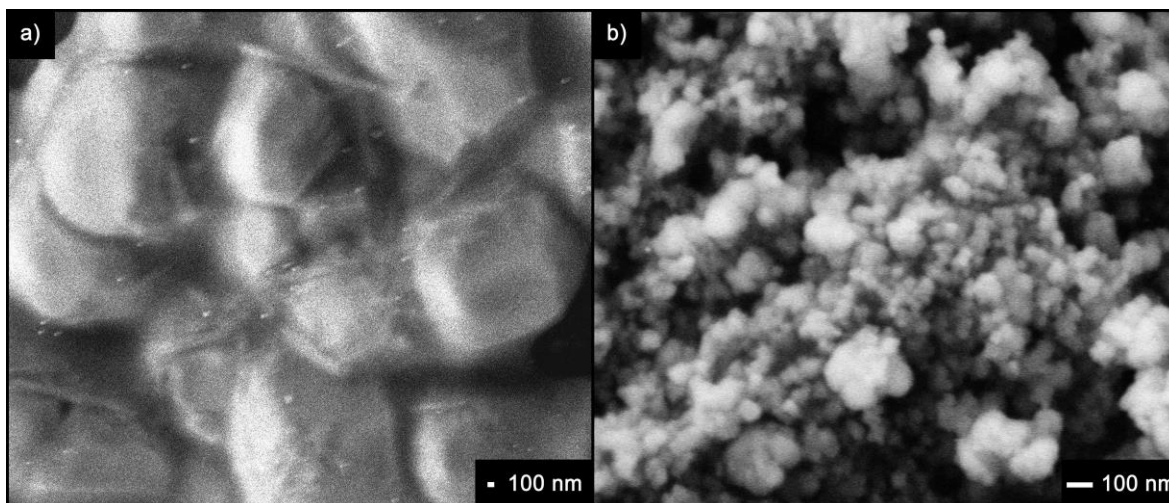


Figura 4. 5 Imágenes obtenidas mediante SEM de las muestras de: a) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, b) EuSI-C (pH9).

Por otro lado, el espécimen de EuSI-C muestra un tamaño de partícula mucho menor que el del compuesto de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, que confirma que el uso de AC en la síntesis modifica el tamaño de partícula, debido al efecto de impedimento estérico espacial, lo que permite que la interacción entre el Eu y los ligantes aumente ^{75,77,78,90}.

4.2 Propiedades ópticas del complejo de $\text{EuSITTA} - \text{C}$ a un pH9 variando la concentración del TTA.

En la sección 4.1 se mostró que la presencia de AC en la síntesis de los complejos de EuSI se obtiene una mayor intensidad y estabilidad PL al ser irradiados con luz UV, sin embargo, la emisión es muy baja en comparación con lo reportado en los complejos de EuTTA_3 , por lo que se agregaron diferentes concentraciones de TTA al complejo de EuSI-C .

La figura 4.6 presenta los espectros de emisión y excitación de los complejos de EuACSITTA-pH9 a diferentes concentraciones de TTA, donde se observa que el espectro de excitación varía en función de la concentración del ligante (TTA), indicando un cambio en la coordinación del Eu con los ligantes (SI y TTA). A bajas concentraciones, hay menos ligantes que rodean al ion de Eu, obteniendo una baja intensidad PL que incrementa al aumentar la concentración del ligante (TTA), hasta saturar Eu^{3+} . Dicho incremento está relacionado con la absorción del ligante que transfiere la energía de manera eficiente al ion. En el caso de

los espectros de emisión se observa que a bajas concentraciones la transición prohibida $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (580 nm) se ve favorecida, debido al campo que cristalino que rodea al ion y que varía en función de la concentración del TTA ^{8,48,54,91}.

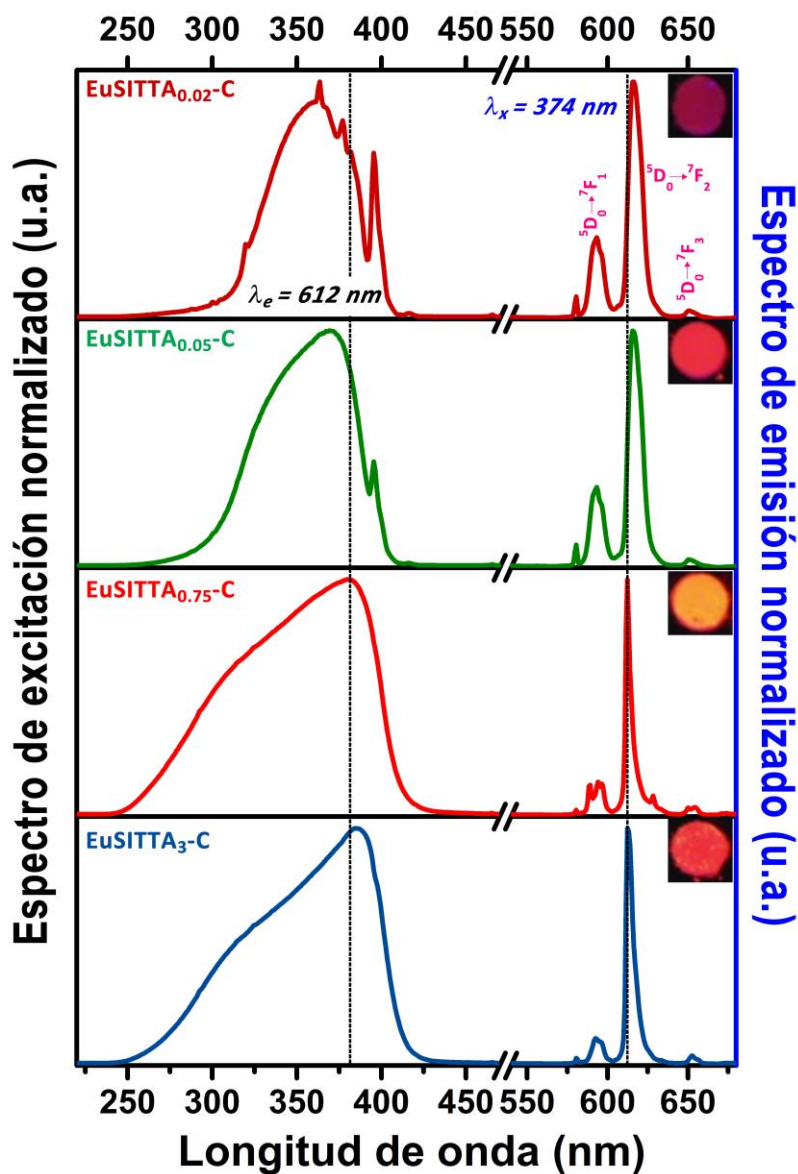


Figura 4. 6 Espectro de emisión y de excitación de los complejos de EuSITTAx-C a un pH de 9 donde x= 0.02, 0.05, 0.75 y 3 mmol

En la tabla 4.3 se muestra la relación asimétrica de los compuestos de coordinación a base de Eu, SI y TTA, donde se observa que a bajas concentraciones la relación asimétrica es de ~ 3.5 , similar a lo observado en los compuestos de EuSI-C, e incrementa a mayores

concentraciones (7 – 9), confirmando un cambio en la simetría que rodea al ion de Eu. Además, la transición dipolo eléctrico ($^5D_0 \rightarrow ^7D_2$) exhibe un corrimiento de 616 a 612 nm en función de la concentración y se resume en la tabla 4.3.

Tabla 4. 3 Relación asimétrica de los complejos de EuSITTAx-C donde x= 0.02, 0.05, 0.09, 0.19, 0.38, 0.75, 1, 1.5 y 3 mmol.

Muestra	Dipolo magnético (A _m)	Dipolo eléctrico (A _e)	Relación asimétrica (I _{as} =A _e /A _m)	$^5D_0 \rightarrow ^7D_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7D_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7D_3$
22. EuSITTA-C (0.02)	12,653,868	43,808,274	3.46	593.3	615.6	651.4
23. EuSITTA-C (0.05)	13,237,147	50,277,155	3.80	593.2	614.7	651.4
24. EuSITTA-C (0.09)	1,709,494	12,324,737	7.21	593.2	613.1	651.5
25. EuSITTA-C (0.19)	3,859,123	35,998,669	9.33	593.2	612.4	652.2
22. EuSITTA-C (0.38)	16,405,820	114,005,892	6.95	592.5	612.4	652.2
22. EuSITTA-C (0.75)	14,372,751	142,421,525	9.91	594	612.4	653.8
22. EuSITTA-C (1)	58,992,511	139,975,689	2.37	588.4	613.1	649.7
22. EuSITTA-C (1.5)	14,995,557	109,448,541	7.30	592.4	612.3	653
22. EuSITTA-C (3)	13,294,366	102,365,836	7.70	592.8	612.4	652.2

La figura 4.7 muestra el área bajo la curva (de 570 a 670 nm) de los complejos mencionados en la tabla 4.3, donde se observa que a una concentración de 0.75 mmol de TTA se obtiene la mayor intensidad fotoluminiscente con una degradación de ~70% después de un tiempo de exposición de 141 h, mostrando mayor estabilidad que los complejos de EuTTA₃ (~90%). Debido probablemente a que a dicha concentración se logra obtener una saturación de la esfera de coordinación, lo que reduce la absorción de grupos OH en la esfera de coordinación de nuestro complejo. Por otro lado, se observa un decaimiento en la intensidad de emisión a concentraciones superiores, debido al apagamiento por concentración. Además, al tener una mayor concentración de grupos orgánicos en la periferia (sin ligar) aumenta su apagamiento por exposición a la luz UV.

En el punto 4.3 se revisan a detalle las características estructurales del complejo de EuSITTA_{0.75}-C, además en el capítulo 5 hablaremos de su comportamiento al ser embebido en una matriz polimérica con el fin de reducir su degradación.

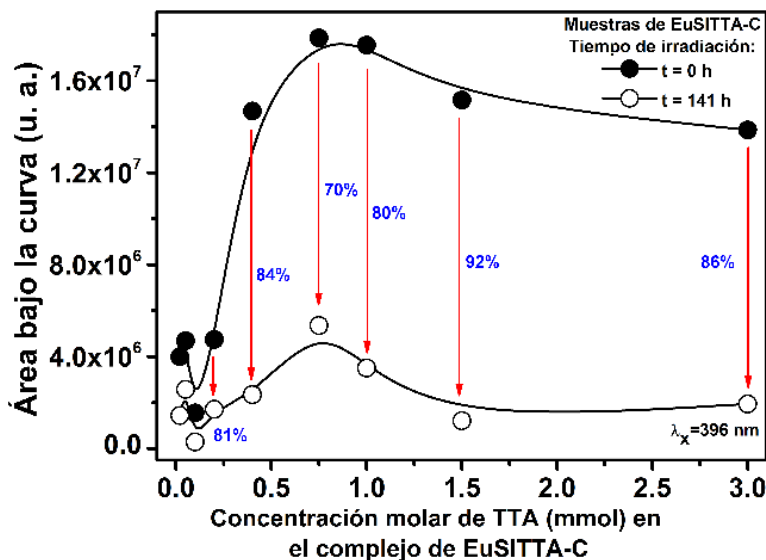


Figura 4. 7 Área bajo la curva de los complejos de EuSITTA_x-C donde $x=0.02, 0.05, 0.09, 0.19, 0.38, 0.75, 1, 1.5$ y 3 mmol . Antes y después de ser irradiados con una luz UV durante 141 h .

4.3 Propiedades ópticas y estructurales de los complejos de Eu^{3+} empleando SI y TTA como ligantes modificando el pH de la reacción utilizando NaHCO_3 o KHCO_3 .

4.3.1 Características estructurales de los compuestos de EuSITTA con NaHCO_3 .

4.3.1.1 Espectros FTIR de los compuestos obtenidos en cada etapa de síntesis del EuSITTA_{0.75} con y sin AC.

La figura 4.8 presenta los espectros FTIR de los compuestos obtenidos en cada etapa de la síntesis del compuesto de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ (EuSITTA_{0.75} – Compuesto con la mayor intensidad PL): *i. Eu+SI*, *ii. Eu+SI+TTA* y *iii. Eu+SI+TTA pH9*. La fig. 4.8a presenta los espectros de la mezcla que empleo AC en la reacción, mientras que la fig. 4.8b, muestra los espectros de las muestras sintetizadas sin AC. Como se mencionó en el punto 4.1.2.1, al mezclar Eu^{3+} con SI se observan las bandas características de ambos materiales, sin embargo al utilizar el AC en la reacción, la banda asociada al $\delta(\text{H-O-H})$ presente en el $\text{EuCl}_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ desaparece, lo que nos indica que pudo haber una modificación en la estructura, no obstante, no podemos hablar de un proceso de complejación debido a que no existen corrimientos o cambios en el espectro^{21,81,84,92,93}. Por otro lado, el espectro de la muestra de EuSITTA con y sin AC presenta el mismo comportamiento, sin embargo, en ambos casos, aparecen nuevas

vibraciones cuya intensidad es muy baja y que corresponden a la presencia de TTA. Por otro lado, el espectro de EuSITTA con y sin AC bajo la influencia de un medio básico (NaHCO_3), muestra un cambio en su espectro, siendo el más notorio el corrimiento del carbonilo de 1683 a 1701 cm^{-1} ($\nu_a(\text{C}=\text{O})$), indicando un proceso eficiente de complejación, además aparecen nuevas bandas (recuadros) que corresponden a una complejación entre en TTA y el Eu^{3+} , que se confirma con la presencia de la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ en $\sim 1500\text{cm}^{-1}$ debido al equilibrio tautomérico ceto – enol del acetil acetona (TTA) del que se habló en el capítulo 2, lo que nos indica que para que este proceso se lleve a cabo debe haber un medio básico, además, la vibración que corresponde a $\nu(\text{C}-\text{OH})$ del AC disminuye hasta casi desaparecer, lo que nos muestra que si bien el AC estaba presente en el compuesto, este no estaba coordinado al $\text{Eu}^{78,79,81,84,93,94}$.

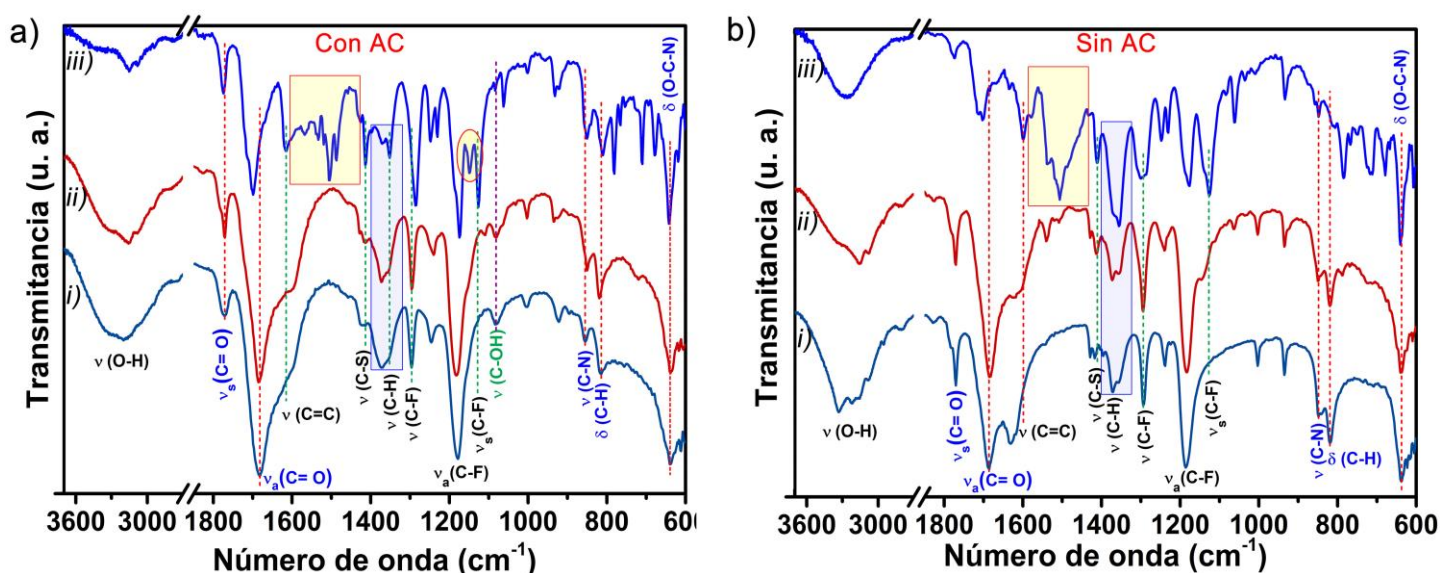


Figura 4. 8 Espectro FTIR de cada etapa del proceso de complejación a) Utilizando AC y b) Sin usar AC (i. Eu+SI; ii. Eu+SI+TTA; iii. Eu+SI+TTA pH9). Equipo: Varian 640 (Sin KBr).

Una ventaja del uso de AC es que la vibración asociada a los grupos OH disminuye, lo que mejorará la eficiencia de las muestras y reducirá el efecto de apagamiento debido a la presencia de dichas vibraciones. Para poder entender mejor los corrimientos y cambios observados en cada uno de los espectros, en la tabla 4.4 se resumen las vibraciones observadas y su posicionamiento.

Tabla 4. 4 Asignación de las vibraciones observadas en las muestras obtenidas en cada etapa del proceso de síntesis con y sin el uso de AC. Varian 640.

Asignación	EuSI	EuSI-C	EuSITTA	EuSITTA – C	EuSITTA pH9	EuSITTA-C pH9
$\delta(\text{O-C-N})$	638	640	640	638	640	642
$\nu(\text{C-S})$					785	791
$\delta(\text{C-H})$	820	814	820	819		811
$\nu(\text{C-N})$	849	854	850	850		851
$\nu(\text{C-C})$	1003	1003	1002	1002		1001
$\nu(\text{C-O})$			1064	1064	1062	1061
$\nu(\text{C-OH})$ & $\nu(\text{C-O})$		1084		1082		
$\nu_s(\text{C-F})$				1109	1126	1126
$\nu_a(\text{C-F})$						1148
$\delta(\text{C-H})$	1186	1178	1184	1182	1176	1175
$\nu(\text{C-F})$					1231	1231
$\delta(\text{C-H})$	1238	1246	1240	1240	1247	1248
$\nu(\text{C-C})$	1294	1296	1294	1296	1299	1286
$\nu(\text{C-H})$	1356		1356		1355	1351
$\nu(\text{C-N})$	1371	1372	1372	1373		
$\nu(\text{C-S})$			1413	1414	1410	1414
$\delta(\text{H-C-H})$	1631					
$\nu(\text{C=O})$					1599	1615
$\nu(\text{C=C})$					1505	1505
$\nu_a(\text{C=O})$	1686	1682	1686	1685	1703	1701
$\nu_s(\text{C-O})$	1770	1772	1770	1771	1773	1774
$\nu_s(\text{C-H})$	2806	2752				
$\nu_s(\text{C-H})$	2954					
$\nu_a(\text{C-H})$	3082					
$\nu_a(\text{C-H})$	3184		3153	3153		3153
$\nu(\text{OH})$	3220	3223			3275	

4.3.1.2 Difracción de Rayos X de las muestras de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y EuTTA_3 .

La figura 4.9 exhibe los patrones de difracción de Rayos X (XRD) de las muestras de: a) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, b) $\text{EuTTA}_4\text{SI} - \text{Na}$ y c) EuTTA_3 . Se sabe que el compuesto de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (Fig. 4.9a) muestra un sistema de cristalización monoclinica ²². Mientras que el complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI} - \text{Na}$ (Fig. 4.9b) tiene un sistema de cristalización ortorrómbico (Anexo II).

Los patrones de difracción del compuesto de $\text{EuTTA}_4\text{SI} - \text{Na}$ evidencian la contribución de ambos ligantes (SI y TTA), debido a que los picos de difracción principales de la SI (JCPDS No. 00-039-1530) se observan en 16.4° , 18.2° , 20.4° 28.8° y 36.8° (\blacktriangle =SI), sin embargo, el pico principal localizado en 20.4° es menor al del $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$. Por otro lado, la contribución

del TTA (JCPDS No. 00-011-0740) esta presente en 15.1° , 15.7° , 20.4° , 20.8° , 22.7° , 24.5° y 25.6° (\star =TTA), que son los picos de difracción más altos, no obstante, son mas estrechos que los observados en el compuesto de EuTTA_3 (Fig. 4.9c) debido a que ambos ligantes contribuyen de manera eficiente en su sistema de cristalización.

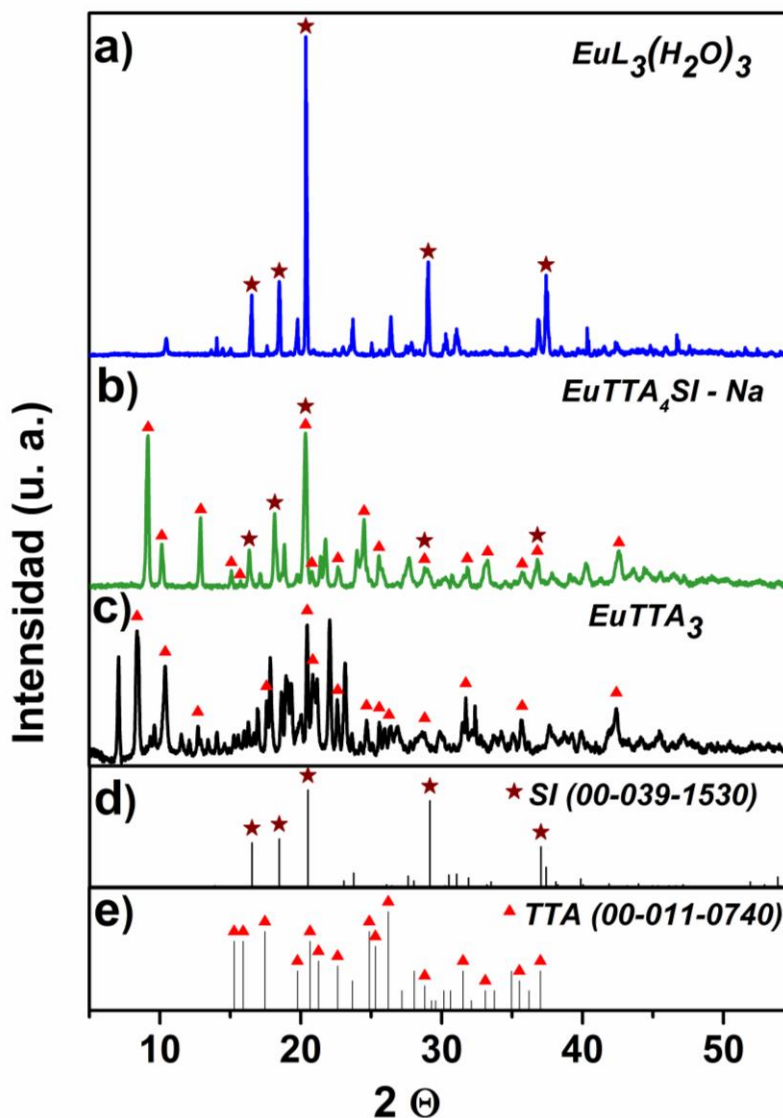


Figura 4. 9 Patrones de difracción de rayos X para: a) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, b) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, c) EuTTA_3 , d) JCPDS No. 00-039-1530 correspondiente a la molécula de SI y e) JCPDS No. 00-011-0740 correspondiente al TTA.

4.3.1.3 Esfera de coordinación propuesta.

En la literatura es posible encontrar información relacionada a la forma en la que el Eu^{3+} se une al TTA (Fig. 4.10a) ^{8,11,19,21,48,95,96} o a la SI (Fig. 4.10b) ^{22,89}, por lo que en base al

proceso de síntesis y a los resultados obtenidos por FTIR y XRD, donde se observa una clara contribución de ambos ligantes, se pensaba que la forma en la que se acomplejaba el compuesto de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ era como se observa en la Fig. 4.10c. Sin embargo, después de la cristalización del compuesto y de su caracterización por la técnica de cristalografía de rayos X de monocristal y la resolución de la estructura, se observó que, si bien ambos compuestos forman parte de la esfera de coordinación, el proceso de coordinación entre el Eu, la SI y el TTA se llevó a cabo de otra manera.

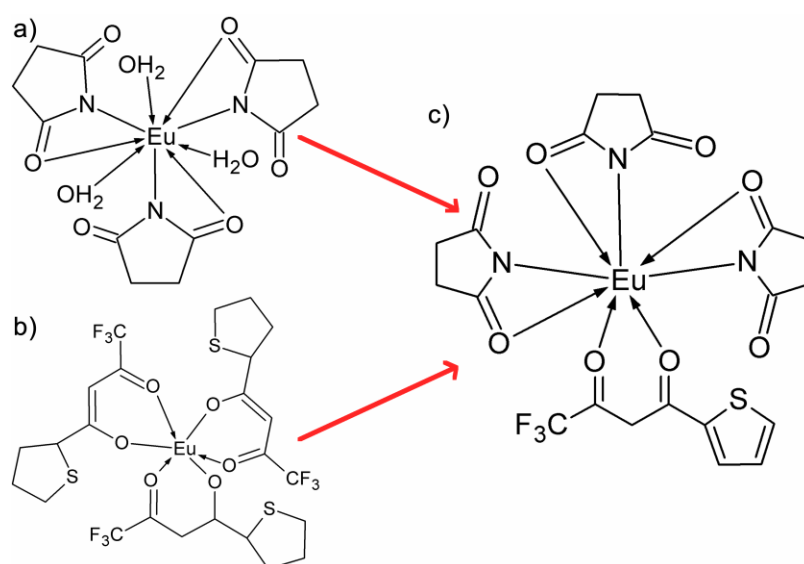


Figura 4. 10 Estructuras reportadas de: a) $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, b) EuTTA_3 y c) la primera estructura propuesta del complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$.

4.3.1.4 Cristalización del compuesto de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y resolución de la esfera de coordinación por la técnica de cristalografía de rayos X de monocristal.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de complejación del $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ es muy diferente a lo que se había especulado, ya que al cristalizar el complejo y resolver la estructura, se observó que se encuentran ligadas cuatro moléculas de TTA al Eu^{3+} , lo que aumenta el coeficiente de absorción del compuesto y al haber un proceso eficiente de transferencia de energía (“efecto antena”, la intensidad fotoluminiscente del complejo mejorará. Además, se observa que el O y F del TTA comparten carga con un ion de Na^+ ,

debido a una posible interacción dipolo – dipolo, lo que minimiza la resonancia C-F y contribuyen al aumento de la emisión. Por otro lado, se observa que la SI puede compartir carga con un O del TTA y con el Na⁺ (Fig. 4.11a). En este caso, es posible que el proceso de complejación entre el Eu³⁺ y el N no se haya favorecido, debido a que la fuerza electronegativa del oxígeno es mayor a la del N, lo que favorece el anclaje del TTA al ion metálico debido a que posee una carga deslocalizada (ceto - enol) y a su tautomerismo.

El compuesto de Eu₂TTA₆TEM-K fue cristalizado utilizando acetona y C₂H₅OH como solventes, obteniendo estructuras diferentes, debido a que el solvente puede actuar como co-cristalizador. Al emplear acetona, se muestra un proceso de complejación deficiente, debido a que el solvente utilizado puede degradar al ligante (TTA) (Fig. 4.11b).

Por otro lado, el cristal obtenido empleando C₂H₅OH como solvente de cristalización, muestra la interacción de dos Eu³⁺ y seis moléculas de TTA, unidas entre sí por un ion de K⁺ que comparte carga con los O y F del TTA, además, la polimerización del complejo podría deberse a la influencia del C₂H₅OH, que interactúa con la formación de un nuevo compuesto, asociado a la posible modificación de la molécula de la SI (Fig. 4.11c). La figura 4.11 a la que se hace referencia, no muestra el complejo completo, ya que, debido a su estructura, resultaría complicado mostrarlo, sin embargo, se muestra la parte que se considera vital para tener una visión más amplia de los resultados obtenidos. La estructura obtenida a través del equipo de difracción de rayos x de monocristal se presenta en la figura 4.12.

En el anexo II se presentan los datos del cristal obtenido y los parámetros utilizados para el refinamiento de la estructura, que permitió la resolución de esta. Y en el anexo III se presentan las cartas CIF de la resolución.

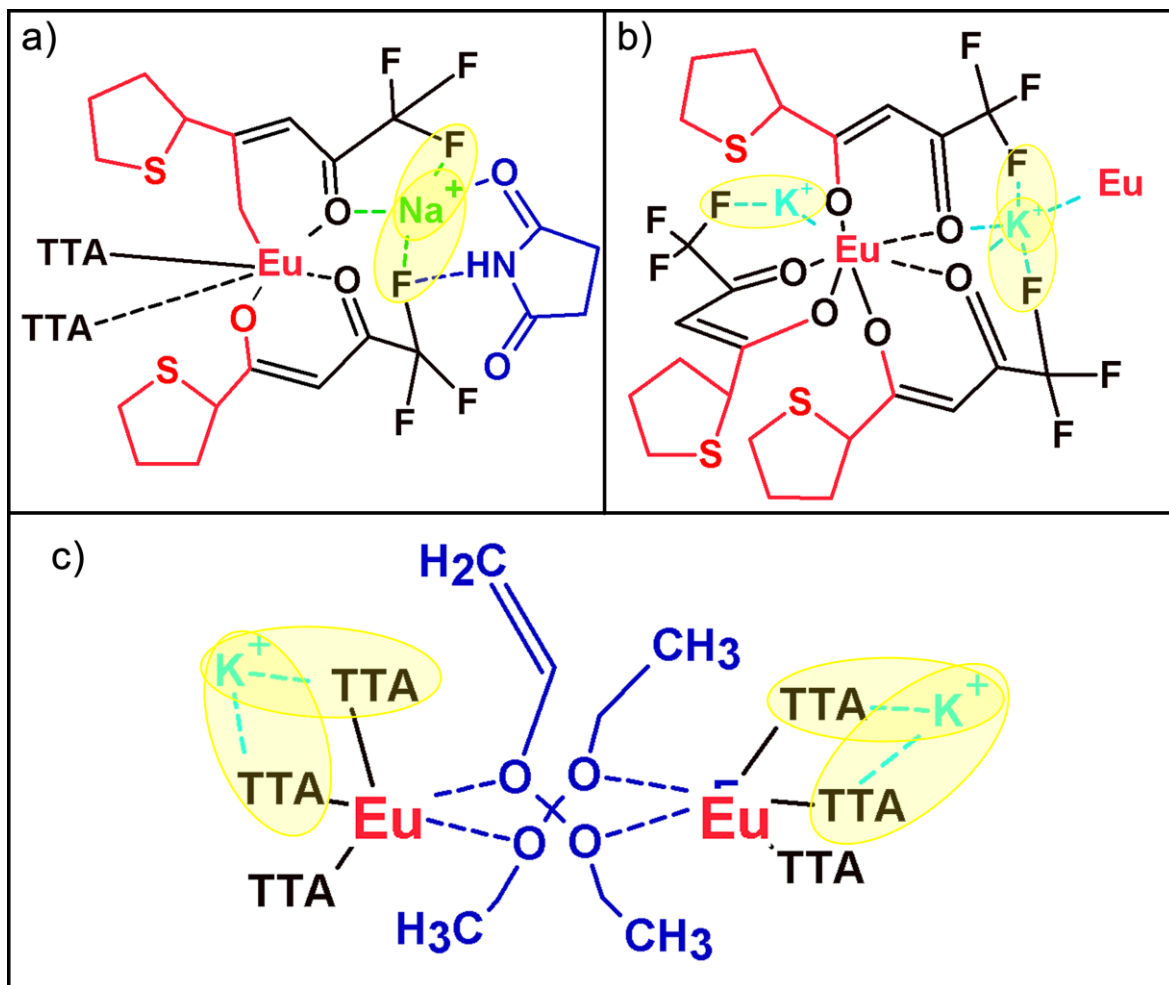


Figura 4. 11 Estructura final incompleta de las muestras de a) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, b) $\text{EuTTA}_3\text{-K}$ y c) $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$.

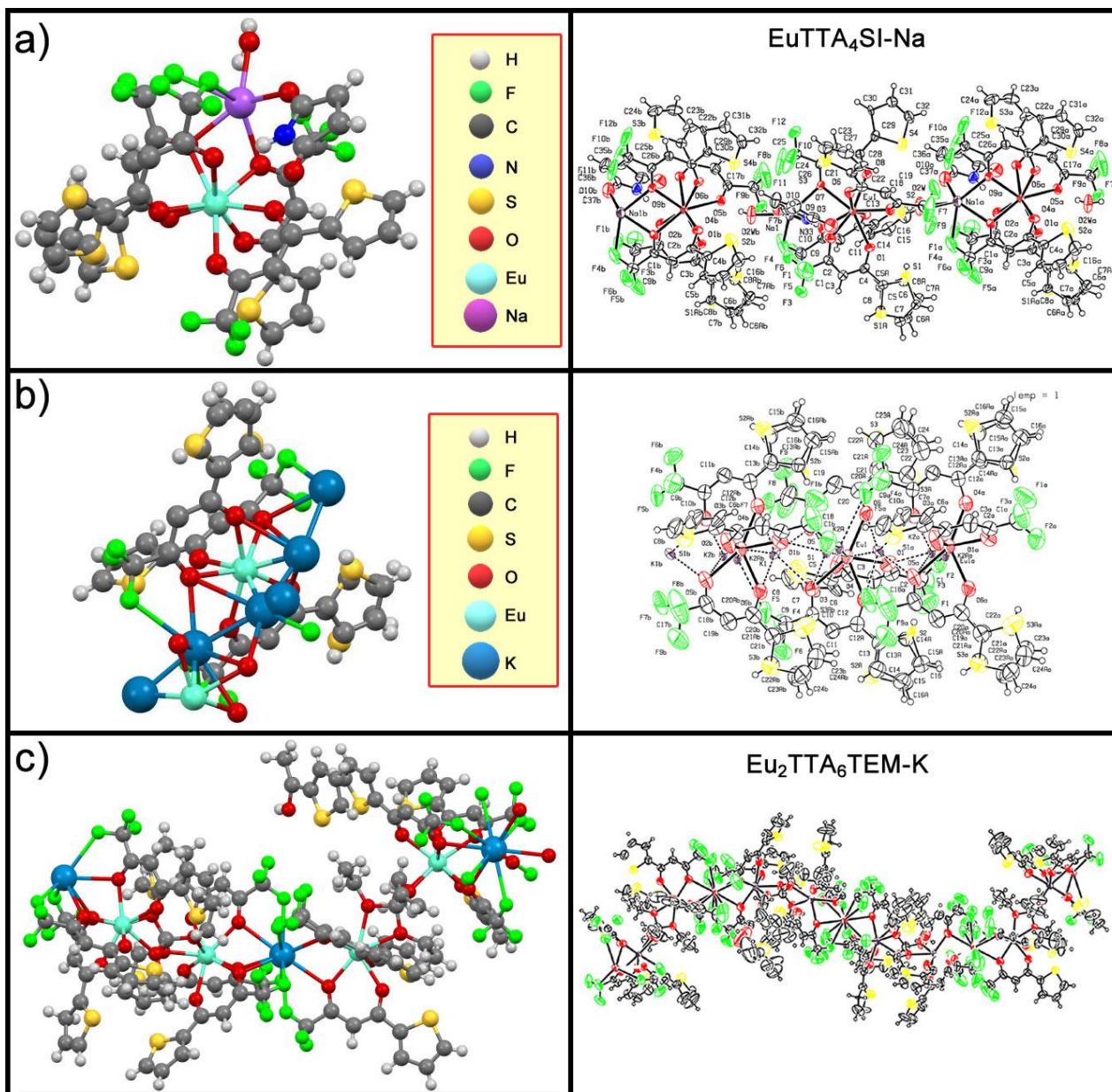


Figura 4. 12 Estructura química obtenida por la técnica XRD de monocristal de las muestras de a) EuTTA₄SI-Na, b) EuTTA₃-K y c) Eu₂TTA₆TEM-K.

4.3.2 Características estructurales de los compuestos de EuSITTA con NaHCO_3 y KHCO_3 .

4.3.2.1 Espectros FTIR de los compuestos de coordinación de EuTTASI – C modificando la concentración de los ligantes. Utilizando NaHCO_3 o KHCO_3 como agentes reguladores de pH.

La figura 4.13 muestran los espectros FTIR de las muestras de: a) EuTTASI-Na, b) EuTTA₄SI-Na, c) Eu₂TTA₆TEM-K y d) EuTTASI-K. La concentración de SI y TTA utilizada en estas, fue de 1 y 4 mmol para las muestras (a) y (c) y de 3 y 0.75 mmol para las muestras (b) y d). Además, las muestras a y b, utilizaron NaHCO_3 como agente regulador de pH, mientras que los compuestos c y d emplearon KHCO_3 .

Al utilizar NaHCO_3 en la reacción (Fig. 4.13 a y b), la SI y el TTA están presentes en el complejo, ya que en ambos casos se observa la banda asociada al grupo carbonilo en 1722 cm^{-1} ($\nu_a(\text{C=O})$) cuyo corrimiento es de $\sim 40\text{ cm}^{-1}$, lo que indica que se llevó a cabo un proceso de complejación exitoso. Además, se observa que al tener una mayor concentración de TTA y una baja concentración de SI las vibraciones de la primera se ven favorecidas y las de la SI disminuyen drásticamente, sin embargo, al tener una alta concentración de TTA, los modos vibracionales de los grupos OH incrementan, lo que nos hace pensar en una mayor inestabilidad fotoluminiscente.

Por otro lado, al utilizar KHCO_3 como regulador de pH, la contribución de SI es menos evidente, ya que a bajas concentraciones (SI = 1 mmol, Fig. 4.13c) desaparecen las vibraciones asociadas a dicha molécula, mientras que a concentraciones mayores (3mmol, Fig. 4.13d) se aprecia la banda asociada a $\nu_a(\text{C=O})$ en 1706 cm^{-1} , lo que nos muestra un corrimiento de $\sim 24\text{ cm}^{-1}$ indicando un posible proceso de complejación. Además, en ambas muestras (Eu₂TTA₆TEM-K y EuTTASI-K) aparece la banda asociada a $\delta(\text{H-O-H})$. La asignación de las bandas principales de los complejos está resumida en la tabla 4.5.

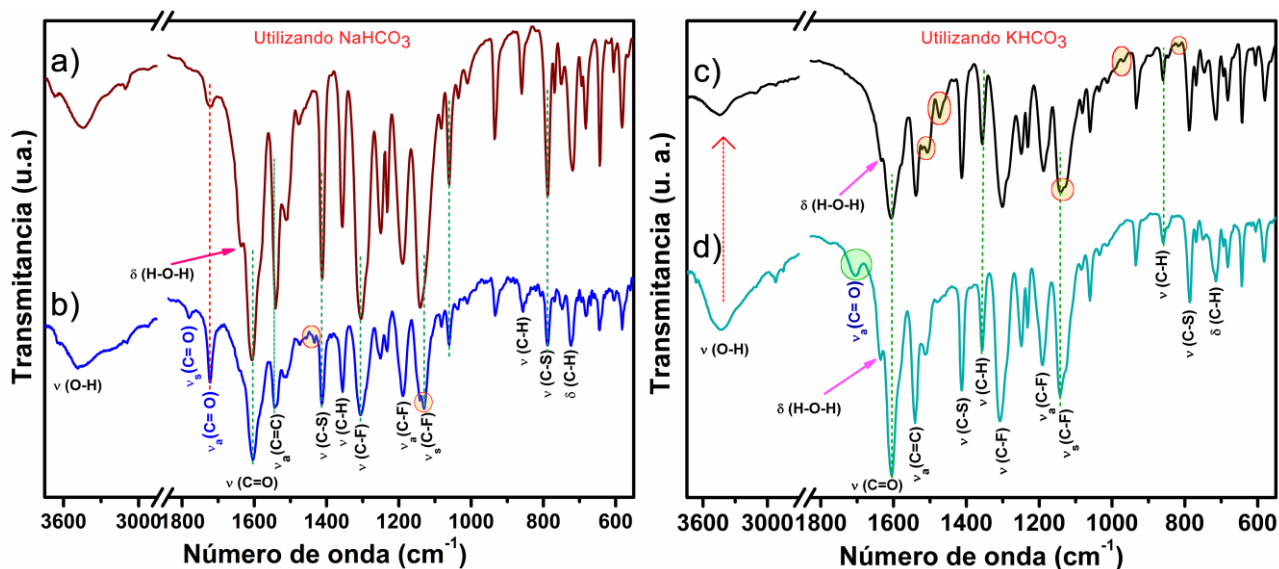


Figura 4. 13 Espectros FTIR de las muestras de: a) EuTTASI-Na , b) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, c) $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{SI-K}$ y d) EuTTASI-K .

4.3.2.2 Espectros FTIR de las muestras de EuTTA_3 , $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$.

Con el fin de hacer evidentes los cambios estructurales entre el complejo de EuTTA_3 ampliamente reportado y los dos compuestos de coordinación que mostraron las mejores propiedades PL, sintetizados en el presente trabajo de investigación, en la figura 4.14 se observan los espectros FTIR de los complejos de $\text{EuTTA}_3\text{-C}$, $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$. El espectro obtenido del $\text{EuTTA}_3\text{-C}$ (Fig. 4.14a) es muy similar al reportado por otros grupos de investigación, sin embargo, desaparecen las vibraciones $\nu(\text{C-H})$ y $\nu(\text{C-C})$ reportadas en 1376 y 1479 cm^{-1} debido a un cambio en la forma de coordinación del complejo causado por el efecto estérico asociado a la presencia de AC en la síntesis. Además, disminuye drásticamente la vibración asociada con los grupos OH que se observó en 3362 cm^{-1} , lo que nos muestra que la intensidad fotoluminiscente de este complejo es más eficiente y su proceso de decaimiento debe ser menor, ya que las vibraciones C-H y O-H disminuyeron y como se sabe son dos de las principales causas del apagamiento^{1,5,11,48,51,91,96,97}. En el caso del complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, se observan las mismas vibraciones asociadas al complejo de $\text{EuTTA}_3\text{-C}$, sin embargo, aparecen dos bandas nuevas en 1723 y 1781 cm^{-1} que se asocian

con las vibraciones $\nu_a(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ de la SI al estar acomplejada, además, aparece una nueva banda en 1130 cm^{-1} que podría estar asociada a otras vibraciones C-F^{22,89}.

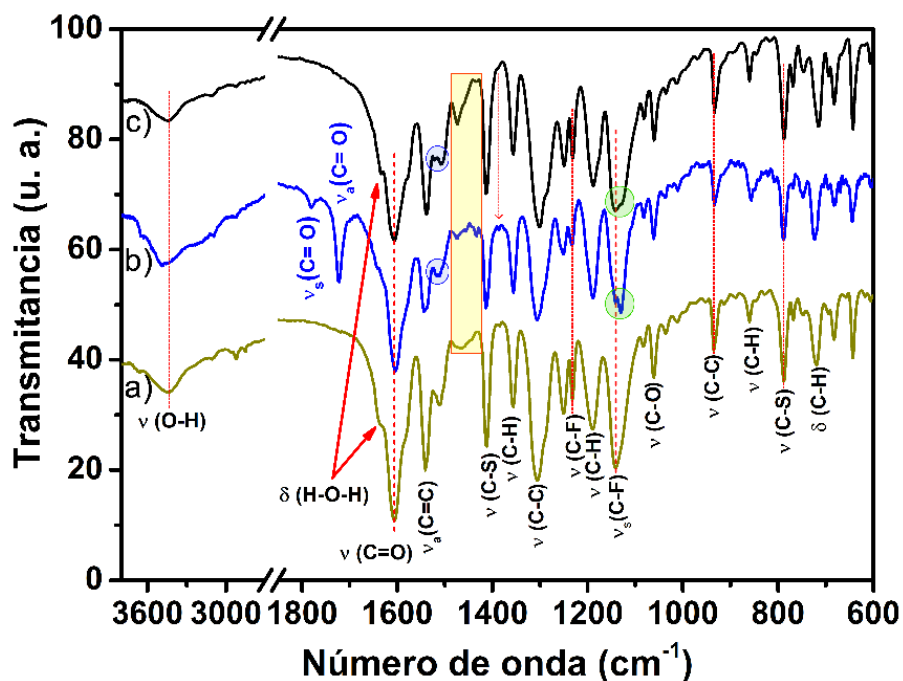


Figura 4. 14 Espectro FTIR de los complejos de a) $\text{EuTTA}_3\text{-C}$, b) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y c) $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$. Equipo: Nicolet 6700 (Utilizando una pastilla de KBr).

En el caso del espectro obtenido de la muestra de $\text{EuTTA}_3\text{SI-K}$ se observa el mismo comportamiento que el de los complejos de $\text{EuTTA}_3\text{-C}$ sin la presencia de las bandas asociadas a la SI, debido probablemente a que la concentración molar de esta molécula fue muy baja y pudo haber sufrido una descomposición debido al uso de KHCO_3 , ya que la reacción de alcalinización en esta síntesis fue más rápida. Por otro lado, se observan tres bandas nuevas en 1129 , 1474 y 1522 cm^{-1} que podrían estar asociadas con los enlaces C-F y C-C. El resto de las vibraciones, se encuentran resumidas en la tabla 4.5.

Tabla 4. 5 Asignación de las vibraciones observadas en los complejos de EuTTA_3 , $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$. Equipo: Nicolet 6700 (Utilizando una pastilla de KBr) ^{5,11,15,21,48,51,65,91,96,97}.

Asignación	EuTTA_3 - C	EuTTASI-Na	$\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$	$\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$	EuTTASI-K
$\delta(\text{C-H})$	719	724	72	715	715
$\nu(\text{C-S})$	789	789	789	789	787
$\nu(\text{C-H})$	860	856	860	860	859
$\nu(\text{C-C})$	935	934	935	933	935
$\nu(\text{C-O})$	1061	1061	1061	1061	1061
$\nu_a(\text{C-F})$	1142	1141	1131	1141	1143
$\delta(\text{C-H})$	1190	1189	11849	1187	1191
$\nu(\text{C-F})$	1232	1233	1232	1231	1232
$\nu(\text{C-C})$	1305	1306	1304	1301	1308
$\nu(\text{C-H})$	1356	1356	1357	1356	1358
$\nu(\text{C-S})$	1412	1413	1412	1413	1414
$\nu(\text{C=C})$	1541	1544	1542	1538	1541
$\nu(\text{C=O})$	1606	1604	1607	1606	1605
$\delta(\text{H-C-H})$	1637		1637	1634	1635
$\nu_a(\text{C=O})$		1722	1723		1706
$\nu_s(\text{C-O})$		1781	1771		1773
$\nu(\text{OH})$	3436	3484	3443	3444	3442

4.3.2.3 Micrografías SEM de los compuestos de Eu^{3+} empleando SI y TTA como ligantes y NaHCO_3 y KHCO_3 como agente regulador de pH.

Por último, en la figura 4.15 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de los compuestos de: a) EuTTASI-Na (Sin AC), b) $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, c) $\text{EuTTA}_3\text{SI-Na}$ y d) $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$, acompañados de los histogramas de distribución de tamaño de partícula, obtenidos a partir del conteo de 110 partículas para las muestras que se sintetizaron utilizando NaHCO_3 como agente regulador de pH y 72 partículas para las muestras con KHCO_3 , donde se realizó un ajuste gaussiano para determinar el promedio de las partículas y su desviación estándar, lo que nos permitió calcular la polidispersidad o coeficiente de variación $C_v = \sigma / |\bar{x}|$ de las mismas.

Las micrografías de los compuestos de coordinación sintetizados exhiben partículas con una morfología poliedral. Se observa que cuando no se usa AC durante la síntesis el tamaño de partícula es mayor (48.6 ± 8.6 nm), mientras que cuando se usa AC el tamaño reduce en un 50% (25.8 ± 4.9 nm) tal y como se aprecia en las figuras 4.15 a y b. Lo anterior

confirma que la presencia del AC favorece la disminución de tamaño debido a un efecto de impedimento estérico. Por otro lado, se observa que al aumentar la concentración del TTA, el tamaño de las partículas aumenta (Fig. 4.15c). Por último, es importante remarcar que la muestra con KHCO_3 exhibe un comportamiento polimorfo, no obstante, el tamaño incrementa drásticamente, probablemente debido a que el radio medio del K^+ es mayor que el del Na^+ .

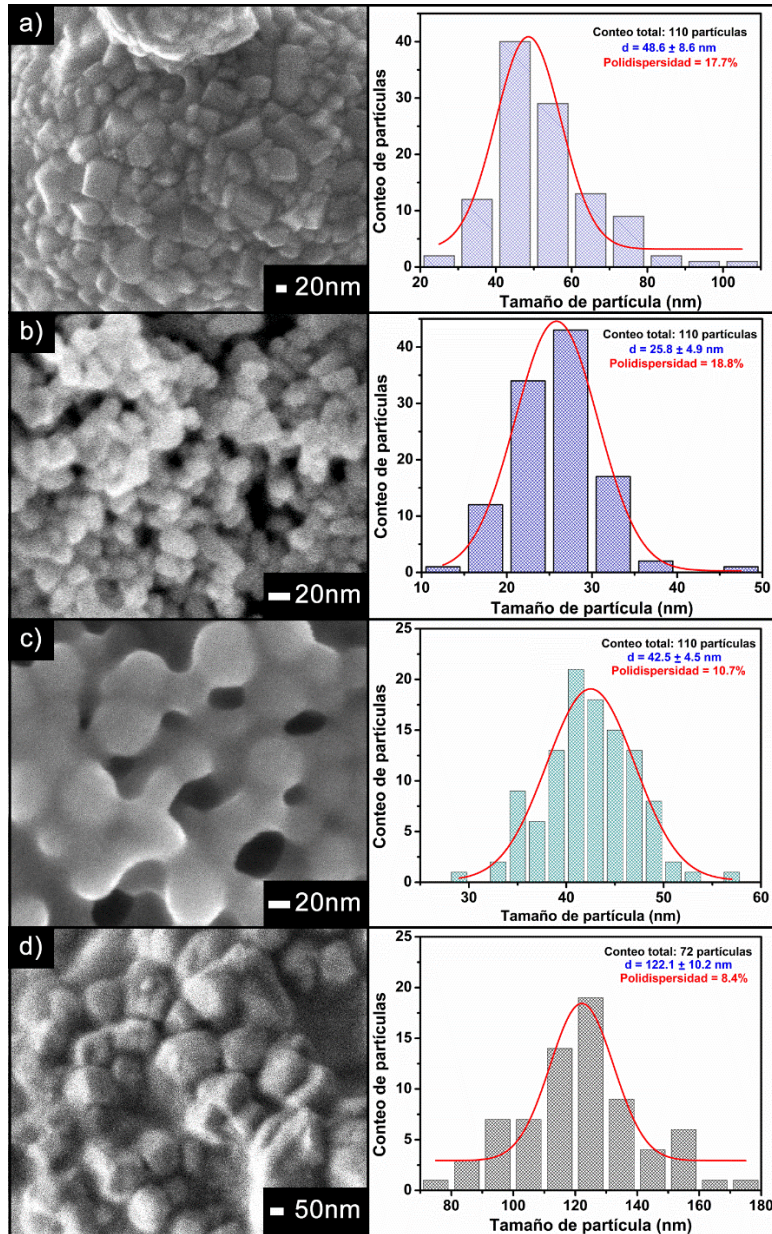


Figura 4. 15 Micrografías SEM de las muestras de: a) EuTTASi-Na (Sin AC), b) $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{Si-Na}$, c) $\text{EuTTA}_4\text{Si-Na}$ y d) $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$, así como sus histogramas para determinar el tamaño de partícula.

4.3.2 Propiedades ópticas de los complejos de Eu^{3+} .

4.3.2.1 Espectro de absorción de los complejos de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, EuTTA_3 y $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$

En la figura 4.16 se muestran los espectros de absorción de cada una de las etapas de la síntesis del complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, donde se observa que el AC amplía ligeramente el espectro de absorción del $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y muestra un hombro alrededor de 230 nm, sin embargo, cuando se agrega la SI, aparecen dos bandas nuevas asociadas a la absorción de este compuesto orgánico, que se pueden observar en el complejo final de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, lo que indica que el rango de absorción de este complejo es mayor (200 – 370 nm), ya que como se observa en el recuadro, los complejos de EuTTA_3 tienen un rango de absorción entre 250 y 370 nm asociado a las transiciones $\pi - \pi$ del TTA, lo que implica un proceso de absorción más eficiente que deberá reflejarse en un incremento en la intensidad PL y se confirma lo observado en los espectros FTIR ^{11,19,54,98}.

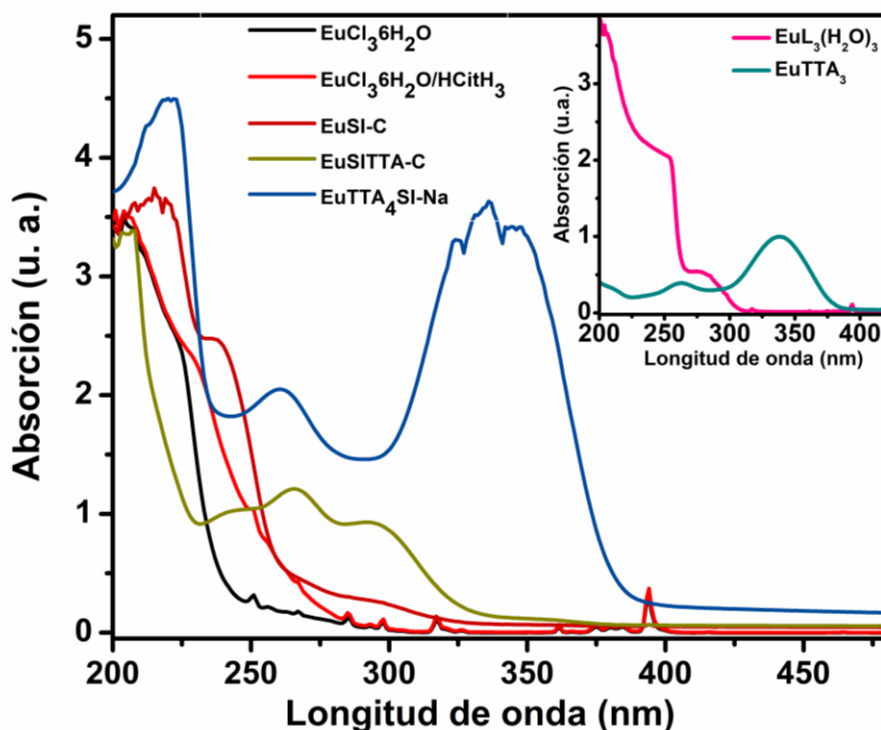


Figura 4. 16 Espectro de absorción de cada etapa de síntesis del complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y la gráfica en el recuadro muestra el espectro de absorción de los complejos de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ y EuTTA_3

4.3.2.2 Espectros de emisión y excitación de los compuestos de EuTTA_3 , $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$.

En la figura 4.17 se observan los espectros de excitación de los complejos de $\text{EuTTA}_3\text{-C}$, $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$, cuyo comportamiento es muy similar en el rango de 230 a 400 nm debido a que en todos los casos está presente el TTA y existe la transferencia de energía del TTA al Eu^{3+} , sin embargo, la intensidad varía en cada complejo. El complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ muestra un incremento en la intensidad PL de $\sim 50\%$ en comparación con los complejos de EuTTA_3 debido a un proceso eficiente de transferencia de energía, asociado al llamado “efecto antena” que ocurre entre el ion de Eu y el TTA. Además, la SI que interacciona con el F del TTA, disminuye las vibraciones C-F que podrían disminuir la presencia de procesos no radiactivos, por lo que su eficiencia es mayor ($70\% \pm 2\%$).

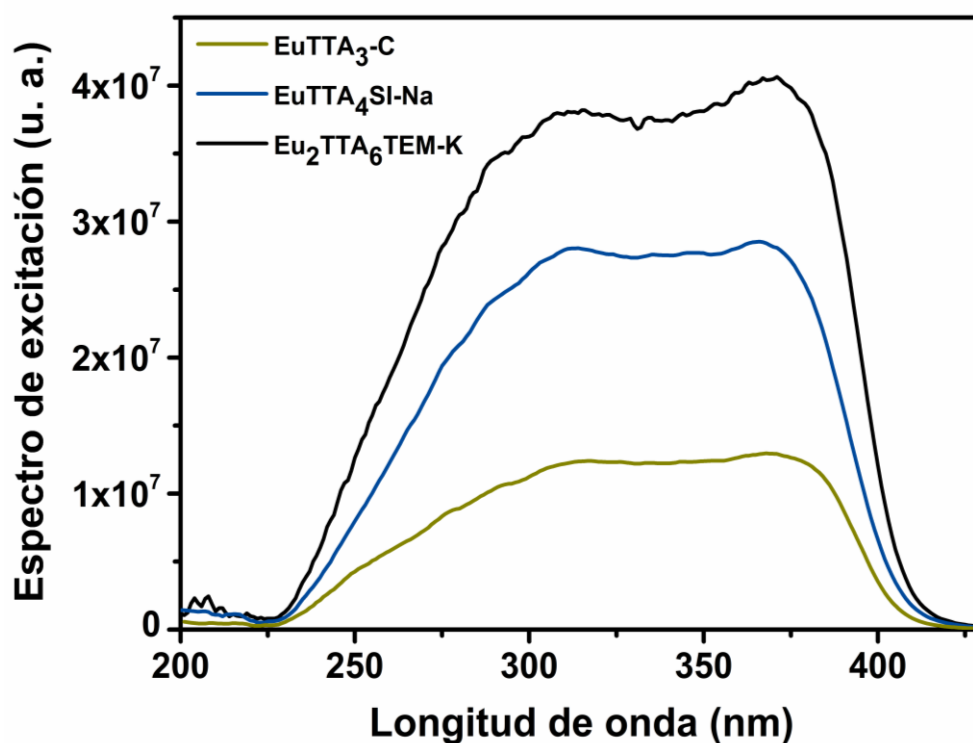


Figura 4. 17 Espectro de excitación de los complejos de Eu^{3+} utilizando AC en su medio y NaHCO_3 o KHCO_3 como regulador de pH.

Por otro lado, el complejo de $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ exhibe un incremento de $\sim 30\%$ en comparación con el complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ [§], debido probablemente a que la distancia interatómica entre el O del TTA y el Eu^{3+} disminuye ($\text{Eu-O}_1 = 2.37 \pm 0.02 \text{ \AA}$ y $\text{Eu-O}_2 = 2.32 \pm 0.01 \text{ \AA}$), minimizando el riesgo de vibraciones no radiativas.

En la figura 4.18 se presentan los espectros de emisión de los complejos sintetizados con (Fig. 4.21a) y sin AC (Fig. 4.21b), donde se observa un claro incremento en la intensidad PL al utilizarlo en el proceso de síntesis, debido a que la presencia del AC favorece el efecto estérico de las partículas y disminuye el tamaño de la partícula, lo que permite una mayor interacción entre el Eu^{3+} y los ligandos. Por otro lado, podemos observar que las transiciones que se ven favorecidas en ambos casos son $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ que corresponden a las transiciones dipolo magnético, dipolo eléctrico y de acuerdo a la teoría Judd – Ofelt, la última corresponde a una transición prohibida asociada a posibles perturbaciones en el campo cristalino^{1,6,16,48,51}.

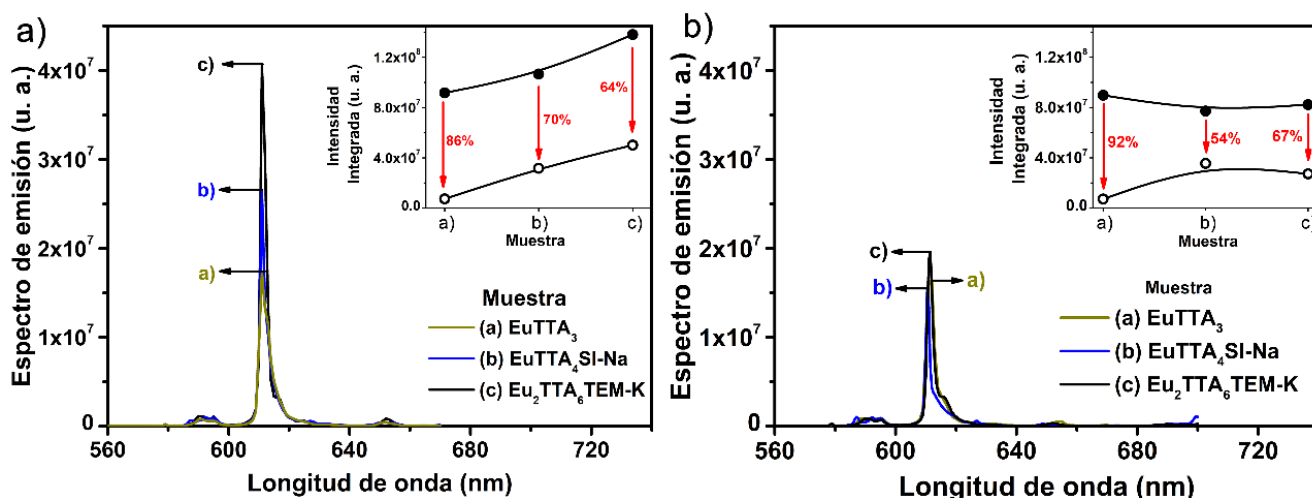


Figura 4. 18 Espectros de emisión de los complejos sintetizados con (a) y sin (b) la presencia de AC de los complejos de Eu utilizando NaHCO_3 y KHCO_3 como agentes reguladores de pH.

En el caso de las muestras sintetizadas con AC, se observa que el complejo cuya concentración de SI fue de 3 mmol y 0.75 mmol de TTA utilizando NaHCO_3 como agente regulador de pH ($\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$), presenta un incremento de 58% con respecto a la intensidad

[§] Distancia interatómica $\text{Eu-O}_1 = 2.38 \pm 0.03 \text{ \AA}$ y $\text{Eu-O}_2 = 2.41 \pm 0.02 \text{ \AA}$.

del pico máximo de emisión (611 nm) del complejo de $\text{EuTTA}_3\text{-C}$, y un incremento de 10% con respecto al área bajo la curva del rango comprendido entre 570 y 670nm, debido a que el espectro de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ es más angosto (tipo línea), lo que nos indica que este exhibe un color con mayor pureza (monocromático). El incremento en la intensidad se debe a que este complejo tiene una mayor capacidad de absorción, debido a que la esfera de coordinación muestra la presencia de cuatro ligantes acomplejados al Eu^{3+} , que llevan a cabo un proceso eficiente de transferencia de energía. Por otro lado, no se puede decir que SI observada en la esfera de coordinación, está transfiriendo de manera directa la energía absorbida, ya que la distancia entre S_1 de la SI y la del TTA es muy grande, lo que facilita la pérdida de energía a través de grupos radiactivos y disminuye la probabilidad de que se lleve a cabo un cruce entre sistemas (ISC, por sus siglas en inglés) eficiente, lo que incrementa la emisión del complejo, no obstante podría existir una ligera contribución a través de dicho proceso. Por otro lado, el proceso de complejación entre el F y el O del TTA y un ion de Na observado en la esfera de coordinación, nos indicaría una disminución en las vibraciones C-F que disminuirían el proceso de apagamiento asociado a dichas vibraciones. Además, el ligante SI está acomplejado al Na y no al Eu^{3+} , con lo que habría la posibilidad de una transferencia de energía de la SI al Na y del Na al TTA. Para entender mejor el proceso transferencia de energía entre los ligantes (SI y TTA) y el Eu, en la figura 4.19 se presenta el diagrama correspondiente, así como el proceso de transferencia ^{1,6,99,11,16,19,21,48,51,54,96}.

Por otra parte, el complejo de $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$, exhibe un incremento de 52% con respecto al de $\text{EuTTA}_4\text{SI-K}$ en el pico máximo asociado a la transición dipolo eléctrico (611 nm), lo que implica un incremento del ~100% con respecto al complejo de $\text{EuTTA}_3\text{-C}$ y un incremento de 30% en el área bajo la curva, lo que hace a este material muy atractivo para aplicaciones de luminiscencia. El incremento en la intensidad fotoluminiscente está atribuido a la capacidad de polimerizar del complejo, lo que permite una mayor interacción entre los ligantes y el ion de Eu^{3+} , debido a la presencia del ion K en la estructura, que permite formar un enlace entre las moléculas, tal y como se observó en la esfera de coordinación. Ya que no es lo mismo la emisión de una molécula que puede ser excitada

por medio de la luz UV que la emisión de un conjunto de partículas que tienen la misma capacidad, ya que la eficiencia de dicho conjunto sería mayor.

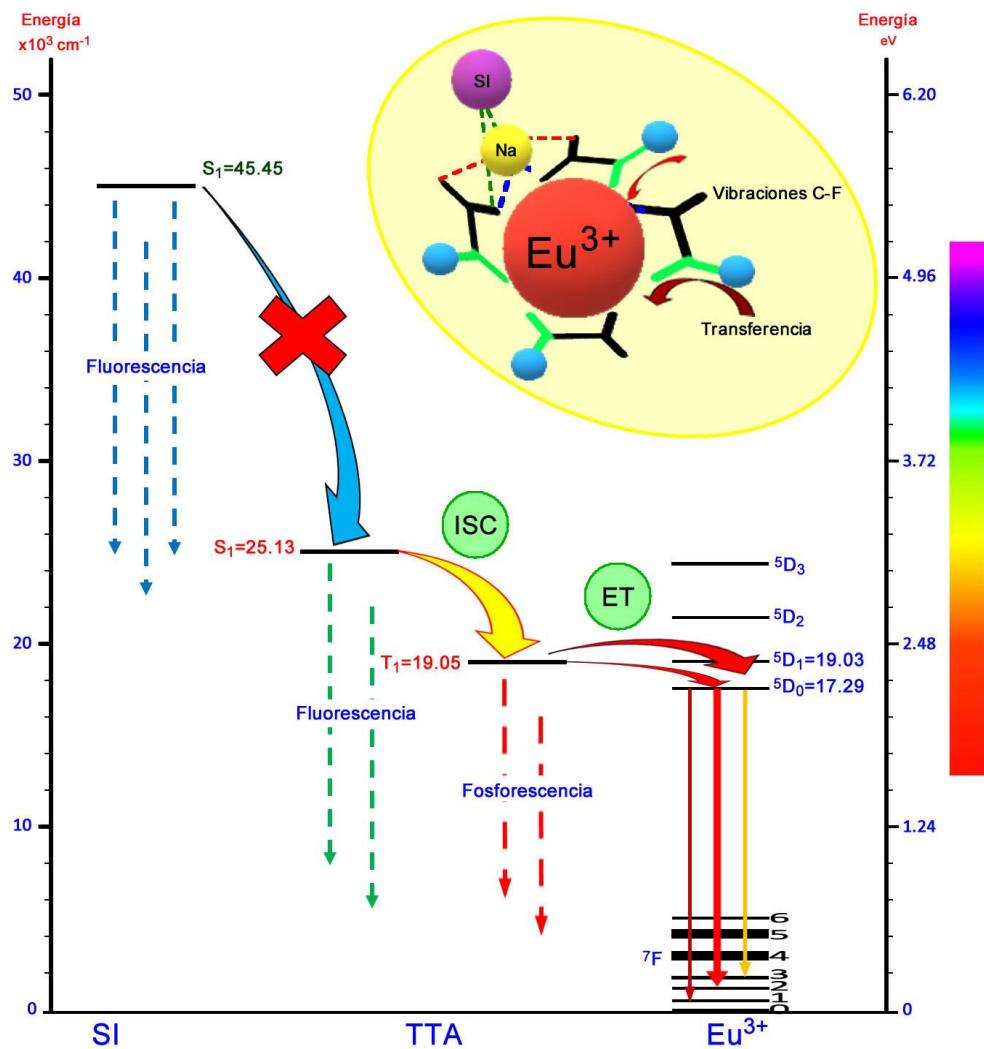


Figura 4. 19 Proceso de transferencia de energía del complejo de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$

Por otro lado, en la gráfica insertada en la figura 4.21 se puede observar el porcentaje de apagamiento de los complejos al ser irradiados con una luz UV durante un tiempo de 141 h, donde se observa que en los complejos sintetizados utilizando AC en el medio, su porcentaje de decaimiento es menor, debido a una disminución en las vibraciones asociadas a los grupos OH, tal y como se observó en los espectros FTIR, asimismo, el uso de SI en la

síntesis disminuyó dicho porcentaje, ya que las muestras con dicha molécula, exhiben un apagamiento de alrededor de 65%, mientras que las que no lo utilizaron están por arriba del 85%, lo que confirma que las interacciones observadas entre dicha molécula y el TTA reduce las vibraciones asociadas con dicho apagamiento. La influencia de la SI en el complejo de $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ no es clara ya que no se observa ni en el espectro FTIR ni en la esfera de coordinación, pero aparece una molécula nueva que podría estar asociada a la descomposición de esta ^{4,5,65,69,74}.

En la tabla 4.6 se muestra la relación asimétrica de los complejos mencionados con anterioridad, donde se observa que aquellos que utilizaron AC en su medio presentan una menor simetría, debido a que la excitación en la banda de absorción del TTA proporciona luminiscencia a partir de aquellos iones que se encuentran en un ambiente de alta asimetría en la superficie de las nanopartículas y se coordinan con las moléculas de TTA. Además, se muestra la eficiencia cuántica obtenida en los complejos, donde el complejo con mayor eficiencia fue el de $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ ($\text{EuTTA}_4\text{SI-K} - \text{M33}$), lo que confirma un mejor proceso de transferencia de energía. Por último, encontramos los tiempos de decaimiento de las muestras, donde se confirma que el uso de AC mejora las propiedades del complejo, ya que los tiempos de decaimiento de estos complejos muestran tiempos más prolongados ^{1,11,48,51,74}.

Tabla 4. 6 Relación asimétrica, porcentaje de degradación, eficiencia cuántica y tiempos de decaimientos las muestras sintetizadas con y sin AC, utilizando dos diferentes reguladores de pH.

Muestra	Dipolo magnético (A_m)	Dipolo eléctrico (A_e)	Relación asimétrica ($I_{as}=A_m/A_s$)	% deg	η	τ (ms)
13. $\text{EuTTA}_3 - \text{C}$	6,532,398	83,900,828	12.84	84% \pm 5%	68% \pm 1%	733
31. $\text{EuTTA}_{0.75}\text{SI}_3\text{-Na}$	9,275,637	91,913,533	9.91	70% \pm 2 %	71% \pm 1%	814
33. $\text{EuTTA}_4\text{SI-K}$	9,532,595	122,208,227	12.82	63% \pm 16%	81% \pm 2%	964
MUESTRAS SIN AC						
12. EuTTA_3	9,051,082	75,385,651	8.33	92% \pm 4%	67% \pm 1%	629
31b. $\text{EuTTA}_{0.75}\text{SI}_3 - \text{Na}$	8,882,905	53,806,761	6.06	54% \pm 8%	69% \pm 1%	1160
33b. $\text{EuTTA}_4\text{SI-K}$	7,311,282	71,412,761	9.77	67% \pm 2%	79% \pm 2%	739

En la figura 4.20 se presentan las gráficas de los tiempos de decaimiento asociados a los estados de excitación de los complejos de EuTTA, EuTTA₄SI-Na y Eu₂TTA₆TEM-K sintetizados con y sin el uso de AC. Se monitoreó la transición dipolo eléctrico presente en 611 nm (⁵D₀→⁷F₂). Se observa que el tiempo de decaimiento incrementa en las muestras que fueron sintetizadas utilizando AC en la síntesis, así como aquellas que mostraron una disminución en las vibraciones asociadas a grupos OH, ya que dichas vibraciones proporcionan una ruta eficiente para la desactivación sin radiación^{1,8,48,51,96}.

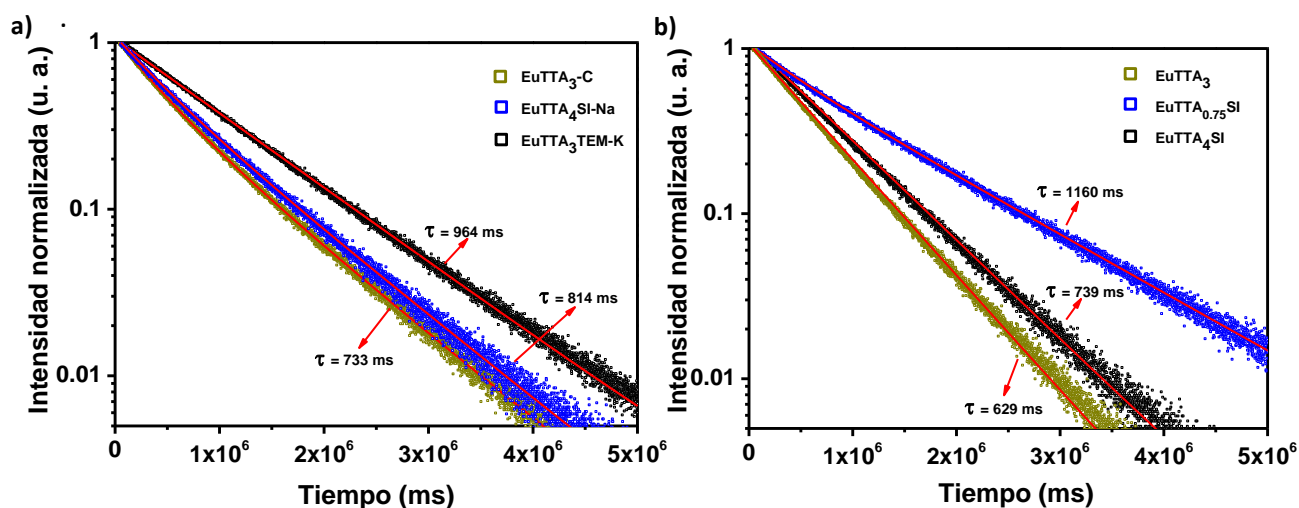


Figura 4. 20 Tiempo de decaimiento de los complejos sintetizados con (a) y sin (b) el uso de AC en la síntesis.

Capítulo 5. Obtención de películas poliméricas

Las propiedades PL de los complejos de Eu^{3+} tienen una eficiencia cuántica superior al 70%, sin embargo, se observó que presentan un apagamiento de entre el 60 y 80% con respecto a su emisión inicial al ser irradiados con una luz UV durante un periodo de 141h, debido a la presencia de los ligantes orgánicos, por lo que se embebió el compuesto de coordinación en una matriz polimérica con el fin de aminorar el efecto de foto – degradación de los compuestos.

5.1 Características del copolímero de estireno – butadieno (Styrolux)

El Styrolux es un copolímero de bloque a base de estireno – butadieno que se obtiene a partir de una copolimerización aniónica en forma de bloques conectados (Fig. 5.1a) cuyo contenido de butadieno puede variar en función de la rigidez y de la dureza que se requiera (20 – 30%). Su capacidad para la auto–organización a nivel molecular y la distribución del caucho, le confiere una alta transparencia, tenacidad y rigidez, lo que lo hace atractivo en diversas aplicaciones.

Una variante de esta familia es el elastómero termoplástico (TPE) Styroflex, que se diferencia de los clásicos copolímeros en bloque de estireno – butadieno (SB) en que combina la transparencia con una elevada elasticidad y estabilidad de procesamiento. El contenido de estireno en el Styroflex es de ~70%, que es la misma cantidad presente en el Styrolux, sin embargo su estructura molecular sufrió un cambio, ya que se empleó la estructura básica de los TPEs que consiste en una estructura simétrica dura – blanda – dura, donde el segmento duro es poliestireno y el segmento blando en un SB (50%_S – 50%_B) (Fig. 5.1b), lo que permitió incrementar el peso molecular de 70,000 a 140,000 g/mol y le proporcionó las características de un elastómero.

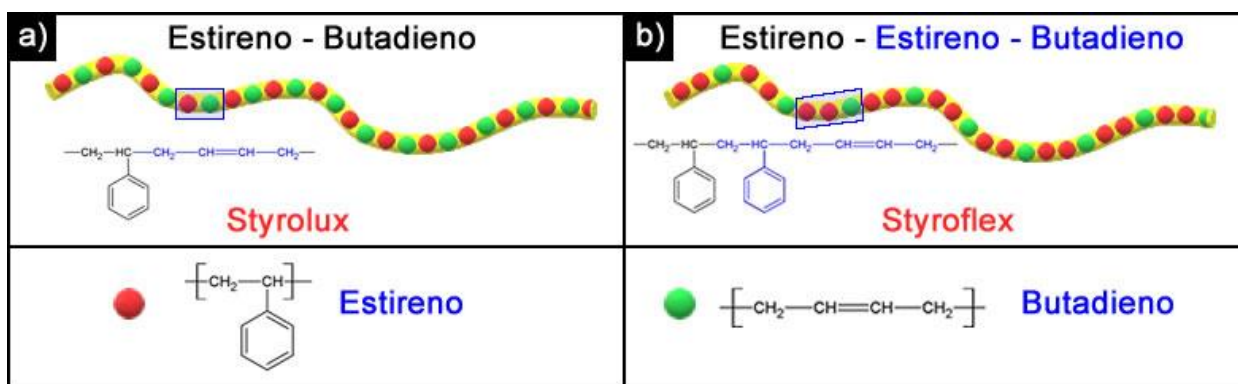


Figura 5. 1 Estructura química de los polímeros de: a) Styrolux (Copolímero de estireno – butadieno) y b) Styroflex (Copolímero con estructura TPE de estireno – butadieno).

Una ventaja del Styrolux es que todos los grados presentan una buena transmisión (~90%) en la región visible en el rango de 400 a 800 nm, lo que los hace buenos candidatos como matriz contenedora. Además, son resistentes al agua, álcalis, ácidos minerales diluidos y a algunas sales en solución acuosa. En comparación con otros plásticos, el SBC tiene una permeabilidad muy alta a los gases y vapores, tal y como se observa en la tabla 5.1, dicha permeabilidad permite el intercambio de gases y humedad con el entorno inmediato, por lo que, para tener un mayor aislamiento, se debe utilizar un material de barrera tipo PET debido a que su permeabilidad es menor (Tabla 5.1), disminuyendo la interacción con vibraciones no radiativas.

Por otro lado, este tipo de copolímeros tienen una estabilización efectiva para inhibir el envejecimiento en la exposición al oxígeno y a altas temperaturas. En el caso de la luz difusa, las piezas hechas por de SBC conservan sus propiedades ópticas y mecánicas durante muchos años. Sin embargo, en aplicaciones al aire libre, el material puede ser degradado por el alto contenido de energía de luz solar, lo que resulta en el amarilleo y deterioro de las propiedades mecánicas. No obstante, el tiempo de inicio del amarilleo puede prolongarse utilizando estabilizadores UV.

Tabla 5. 1 Permeabilidad del vapor de agua y gases del PET, PMMA y Styrolux a 23°C en películas poliméricas de 100 μm ¹⁰⁰.

Polímero	Vapor de agua ($\text{g}/\text{m}^2\text{d}$)	N		
		O	($\text{cm}^3/\text{m}^2\text{dbar}$)	CO ₂
PET	2.5	100		
PMMA	11	120		
Styrolux	14	2,600	700	15,000

5.2 Películas poliméricas a base de SBC - 3G46

5.2.1 Propiedades estructurales de las películas de SBC - 3G46.

Como se mencionó en el capítulo anterior, los complejos de Ln³⁺ presentan una baja estabilidad térmica y mecánica, además de una pobre estabilidad fotoluminiscente, debido a que el complejo suele hidratarse, lo que favorece la activación de los procesos no

radiactivos (vibraciones O – H), por lo que suelen incorporarse en una matriz polimérica que reduzca dicho fenómeno, mejorando así sus propiedades ópticas, térmicas y mecánicas.

5.2.1.1 Espectro de transmisión de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$.

En la figura 5.2a se muestra el espectro de transmisión de la región UV-vis de las películas poliméricas elaboradas con SBC 3G46 (Styrolux 3G46) dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ variando la relación peso – peso del polímero y el complejo (w/w). Se observa que a longitudes mayores a 400 nm la transmisión es superior al 90%, además, aparecen dos picos centrados en 236 y 273 nm, el primero asociado a los grupos benceno del polímero debido a las transiciones electrónicas π y el segundo con transiciones características del TTTA.

1,54,101–103

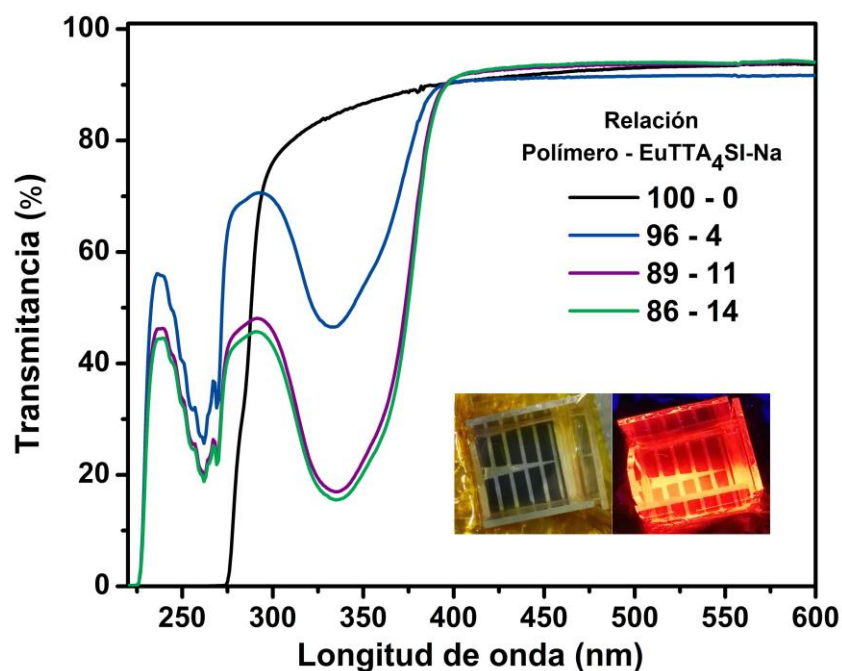


Figura 5. 2 a) Espectro de transmisión de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ a diferentes concentraciones.

5.2.1.2 Espectro de difracción de rayos X de SBC-3G46 dopado con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$.

En la figura 5.3 se observa el patrón de difracción de rayos X de una película polimérica dopada con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ con una relación de 89% polímero – 11% complejo, donde se

observa un comportamiento amorfo asociado al polímero. La falta de picos asociados al $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ se debe a que la cantidad utilizada fue muy pequeña, lo que permite aminorar el proceso de foto-degradación de los complejos, tal y como se ha reportado previamente ^{1,11,48,51,54,104,105}.

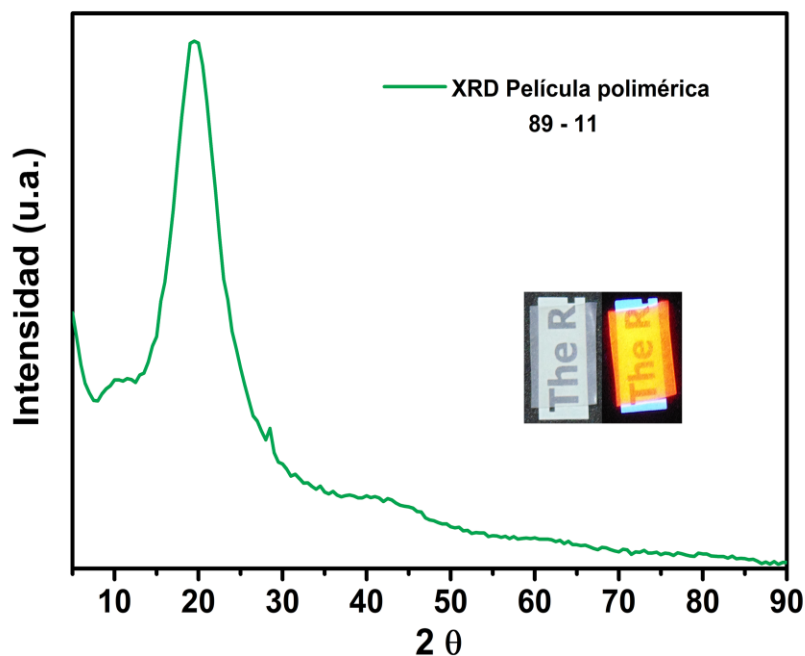


Figura 5. 3 Patrón de difracción de rayos X de la película polimérica dopada con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, utilizando una relación 89 -11.

5.2.1.3 Espectros FTIR de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ a diferentes concentraciones, antes y después de ser irradiadas con luz UV.

La figura 5.4 presenta los espectros FTIR de las películas poliméricas de SBC 3G46 dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ antes y después de ser irradiadas con una fuente de luz durante un periodo de 141 h. Las muestras evaluadas fueron aquellas cuya relación w/w fue de: a) 96 – 4, b) 93 – 7, c) 89 – 11 y d) 86 -14. En los espectros se observan las vibraciones características del polímero (en azul las bandas asociadas al PS y en negro las del Butadieno) y del complejo (verde = SI y rojo = TTA), sin exhibir corrimientos en las bandas principales de ambos compuestos, lo que indica que el polímero y el compuesto de coordinación están unidos física y no químicamente, debido a que el SBC funciona como una matriz inerte

80,81,83,85,86,106. Por otro lado, se observa que el espectro FTIR de las muestras irradiadas presentan una nueva banda alrededor de 1681 cm^{-1} , asociada a un proceso de oxidación del benceno, que favorece la formación de benzaldehídos y que disminuye con el uso de aditivos especiales para PS^{100,103,107}. No obstante, el resto de las vibraciones no sufren cambios representativos y solo se observan algunas disminuciones en la intensidad del espectro que están señaladas con líneas verdes y que varían en función de la concentración, lo que nos haría pensar que el complejo fue embebido de manera exitosa y el proceso de apagamiento disminuirá. En la tabla 5.2 se puede encontrar la asociación total de las vibraciones observadas en las muestras^{82,94,101,102,108}.

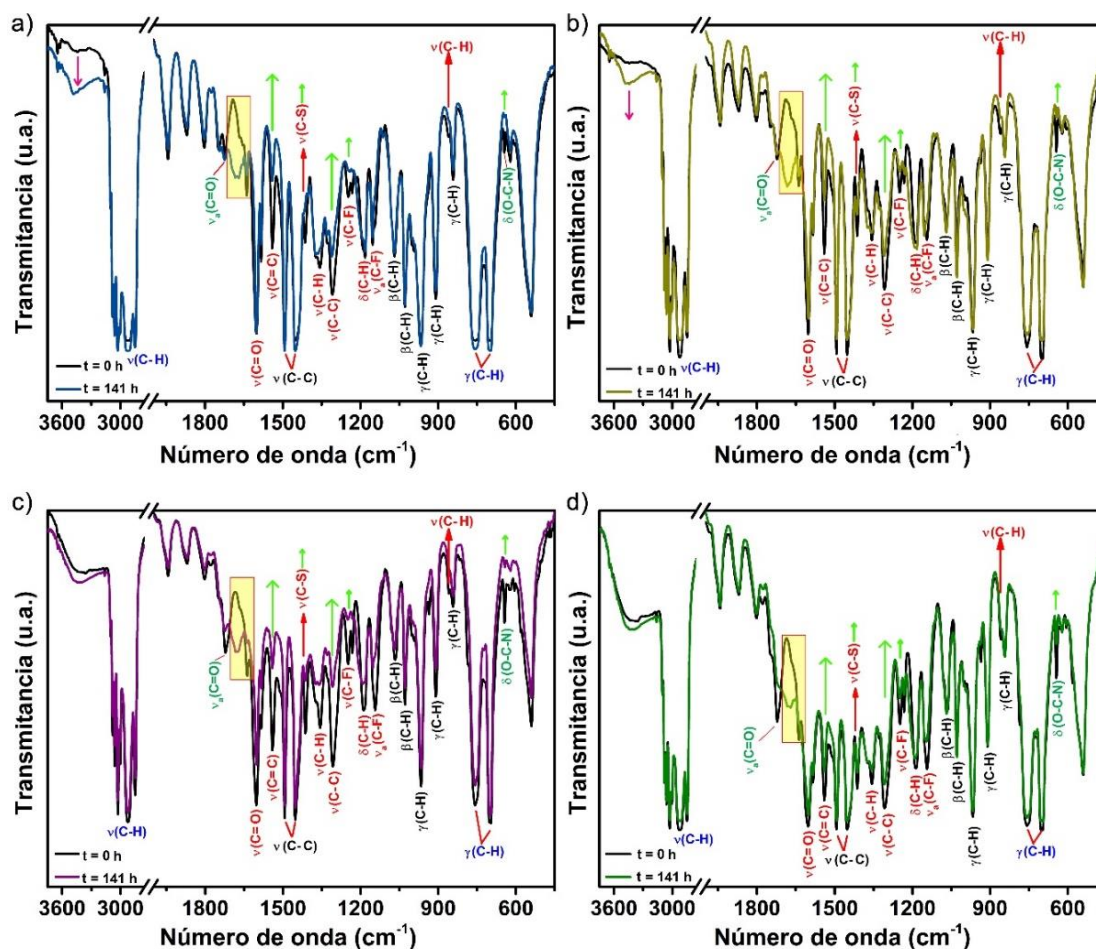


Figura 5. 4 Espectros FTIR de las películas poliméricas de SBC 3G46 con diferentes concentraciones de EuTTA₄SI-Na. Cuya relación es: a) 96 – 4, b) 93 – 7, c) 89 – 11 y d) 86 – 14.

Tabla 5. 2 Asignación de las vibraciones observadas en las películas de SBC 3G46 dopadas con EuTTA₄SI-Na.

Asignación	Relación: 96 - 4%		Relación: 93 - 7%		Relación: 89 - 11%		Relación: 86 - 14%	
	0 h	141h	0 h	141h	0h	141h	0 h	141h
$\delta(\text{C-O-N})$	644	643	644	643	644	642	644	643
$\gamma(\text{C-H})$	701	701	700	700	700	700	701	701
$\gamma(\text{C-H})$	759	759	758	758	758	758	758	758
$\gamma(\text{C-H})$	843	843	843	843	843	843	844	844
$\nu(\text{C-H})$	860		860	860	859	859	853	853
$\gamma(\text{C-H})$	908	908	909	909	910	909	909	909
$\gamma(\text{C-H})$	966	967	967	967	967	967	966	967
$\beta(\text{C-H})$	1028	1028	1028	1028	1028	1028	1028	1028
$\beta(\text{C-H})$	1070	1070	1069	1069	1068	1070	1068	1068
$\nu_a(\text{C-F})$	1154	1154	1144	1153	1144	1153	1143	1153
$\delta(\text{C-H})$	1183	1182	1185	1183	1187	1191	1188	1190
$\nu(\text{C-F})$	1247	1242	1249	1249	1248	1249	1248	1248
$\nu(\text{C-C})$	1308	1311	1308	1308	1308	1309	1307	1309
$\nu(\text{C-H})$	1370	1370	1356	1356	1352	1359	1356	1356
$\nu(\text{C-S})$	1413		1413	1413	1413	1413	1413	1413
$\nu(\text{C-C})$	1451	1451	1452	1452	1453	1453	1452	1452
$\nu(\text{C-C})$	1493	1493	1493	1493	1493	1493	1493	1493
$\nu(\text{C=C})$	1541	1541	1541	1541	1540	1541	1540	1540
$\nu(\text{C=O})$	1601	1601	1603	1601	1602	1601	1603	1602
$\nu(\text{C=O})$		1676		1683		1678		1670
$\nu_a(\text{C=O})$	1724	1725	1722	1724	1722	1725	1722	1721
$\nu(\text{C-H})$		2900 - 3080	2900 - 3080	2900 - 3080	2900 - 3080	2900 - 3080	2900 - 3080	2900 - 3080
$\nu(\text{O-H})$		3477		3478	3448	3448	3421	3421

5.2.1.4 Propiedades ópticas de las películas poliméricas de SBC 3G46 dopadas con EuTTA₄SI-Na a diferentes concentraciones.

En la figura 5.5 se presenta el espectro de emisión de las películas de SBC dopadas con EuTTA₄SI-Na cuyo espesor fue de 50 μm , donde se observan las transiciones características del Eu^{3+} y cuya transición principal se encuentra centrada en 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) donde la relación asimétrica es muy similar en todas las películas, teniendo un valor promedio de 10.4 ± 0.5 , lo que nos indica que la relación dipolo eléctrico – magnético del complejo se mantuvo, ya que el valor obtenido previamente es de 9.9. Es importante señalar que las películas poliméricas obtenidas muestran una ligera coloración al ser expuestas a la luz del sol, debido a la eficiencia de recombinación de los compuestos.

Por otro lado, en la gráfica insertada en la figura 5.5, se muestra el área bajo la curva del espectro de emisión del rango de 580 – 670 nm de las muestras poliméricas obtenidas, antes y después de ser irradiadas con una fuente de luz UV. Se observa que la intensidad PL aumenta en función de la concentración del compuesto ($\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$), hasta a una relación 89 – 14 donde comienza el decaimiento debido a un exceso en la concentración del complejo (apagamiento por concentración).

Por otro lado, el proceso de foto-degradación debido a la radiación UV, disminuye conforme aumenta la concentración del complejo, debido a que, a bajas concentraciones de compuesto, la película polimérica tiende a atrapar grupos OH debido a su permeabilidad.

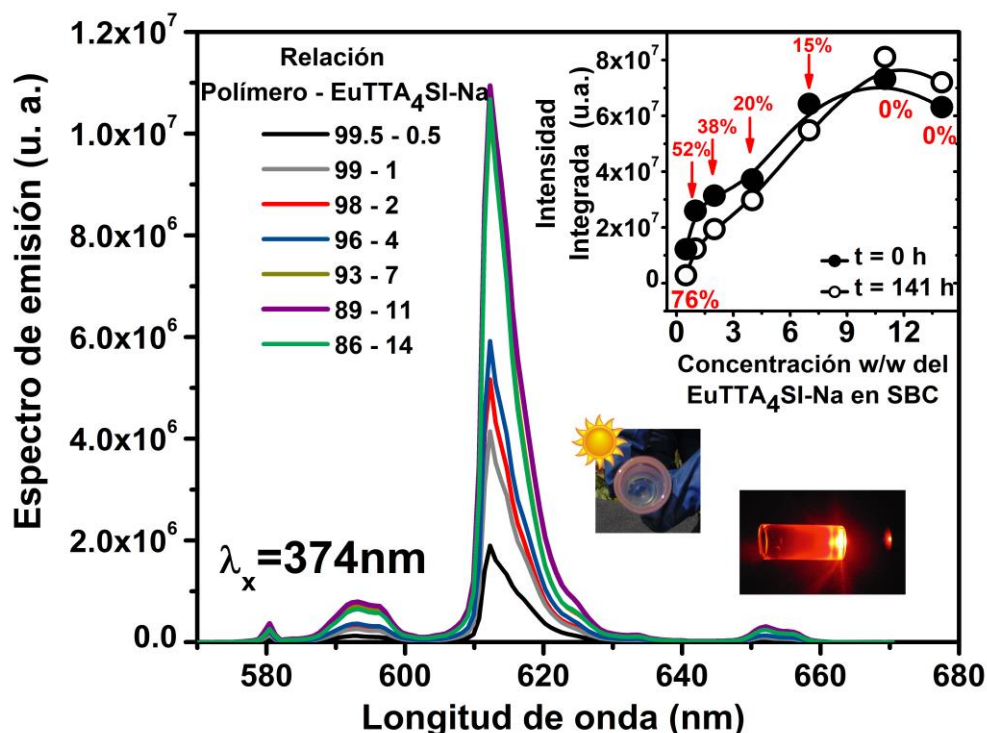


Figura 5. 5 Espectro de emisión de las películas poliméricas a base de SBC 6G46 utilizando diferentes concentraciones de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y la gráfica insertada muestra el comportamiento antes y después de ser irradiado con una lámpara de luz UV.

5.3 Propiedades ópticas y estructurales de las películas poliméricas utilizando diferentes polímeros y variando el espesor (Utilizando la relación 89 – 11).

5.3.1 Propiedades estructurales de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ empleando diferentes polímeros.

Los espectros FTIR de las películas poliméricas fabricadas por la técnica de vaciado ($\sim 15 \mu\text{m}$) de distintos materiales poliméricos, dopados con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$, antes y después de ser irradiados con una fuente de luz UV se presentan en la figura 5.6. Los espectros antes y después de ser irradiados no muestran cambios en su comportamiento, ni aparecen bandas nuevas que se asocien al proceso de oxidación o degradación del polímero o del compuesto de coordinación. En base a estos resultados, el proceso de foto – degradación de estas películas poliméricas debe ser bajo o nulo. Sin embargo, se deben hacer más mediciones al respecto.

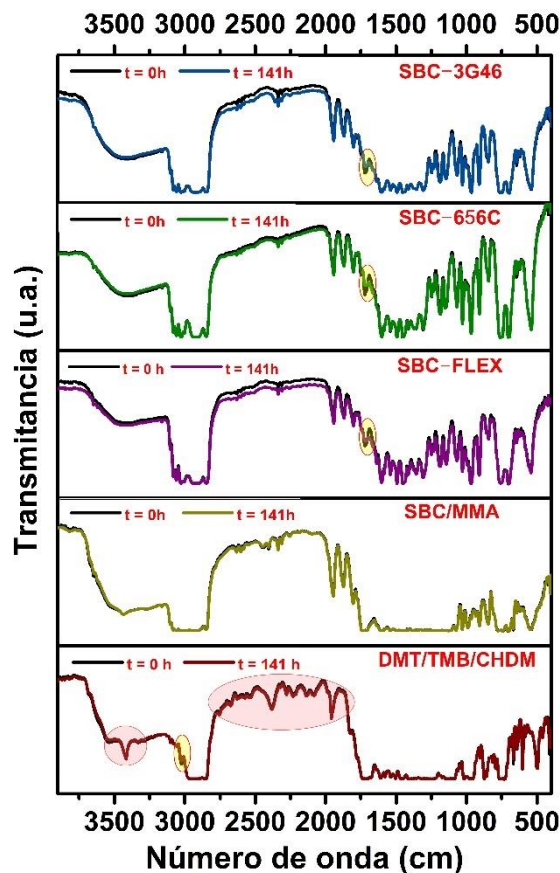


Figura 5. 6 Espectro FTIR de las muestras obtenidas por la técnica de vaciado con un espesor de $\sim 15 \mu\text{m}$ utilizando distintos materiales poliméricos, antes y después de ser irradiadas a una fuente de luz UV.

5.3.2 Propiedades PL de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ empleando diferentes polímeros.

Las características mecánicas de los polímeros varían en función de la composición química de estos, lo que modifica las características luminiscentes de cada película polimérica, por tal motivo se fabricaron películas poliméricas dopadas con los compuestos de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ por las técnicas de centrifugado y vaciado con el fin de obtener diferentes espesores, empleando los siguientes materiales:

1. Copolímero de estireno butadieno de alta transparencia (SBC – 3G46).
2. Copolímero de estireno butadieno con buena resistencia al impacto (SBC – 656C).
3. Copolímero de estireno butadieno flexible (SBC - flex), cuyas características se describieron en el punto 5.1.
4. Polímero de estireno metil metacrilato que consiste un incluir en la cadena estirenos y metilenos.
5. Tritan, polímero tipo PET G cuya permeabilidad es muy baja y cuya resistencia mecánica es alta.

En la figura 5.7 se muestra la intensidad integrada del espectro de emisión de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ fabricadas por la técnica de centrifugado obteniendo películas con un espesor de 2.5 μm . Donde todos los polímeros utilizados presentan el fenómeno de foto – degradación, sin embargo, el SBC – 3G46 y el tritan exhiben una menor atenuación, además, este último tiene una emisión ~70% mayor al resto.

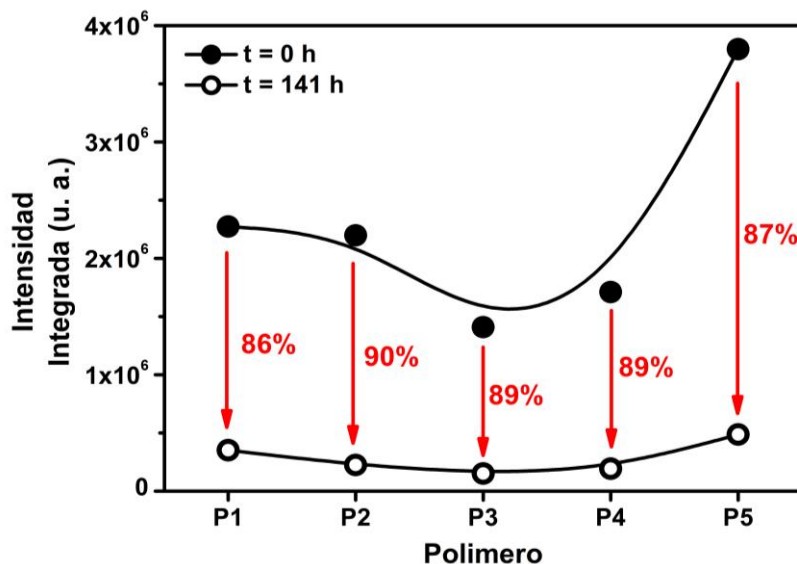


Figura 5. 7 Intensidad PL integrada de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ elaboradas por la técnica de centrifugado. (P1 = SBC – 3G46, P2 = SBC – 356C, P3 = SBC – flex, P4 = SBC – MMA y P5 = tritan).

En la figura 5.8 se observa el área bajo la curva de los espectros de emisión de las películas poliméricas elaboradas por la técnica de vaciado, utilizando 1.5 y 3ml de solución polímero - complejo, obteniendo películas de 15 (Fig. 5.8a) y 50 (Fig. 5.8b) μm . Las películas a base de SBC - 3G46, SBC – 356C, SBC – flex y tritan, cuyo espesor fue de $\sim 50 \mu\text{m}$ no presentan el fenómeno de foto – degradación, debido a que los compuestos de coordinación quedaron embebidos en la matriz, sin embargo, la muestra que utilizó SBC – MMA, mostró tener un porcentaje de apagamiento del 11%, debido probablemente a la presencia de carbonilos en la cadena principal, que pueden interactuar con mayor facilidad con los O del medio y causar una oxidación más rápida del material.

Debido a las características de emisión de las películas poliméricas a base de SBC – 3G46 dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ con un espesor de $\sim 15 \mu\text{m}$, se elaboraron recubrimientos poliméricos para celdas de silicio cristalino del Dr. Yasuhiro Matsumoto y en el anexo IV se presentan los resultados obtenidos hasta el momento. El uso de este recubrimiento mostró un incremento en la eficiencia de la celda, sin embargo, se requieren más pruebas para poder confirmar estos resultados.

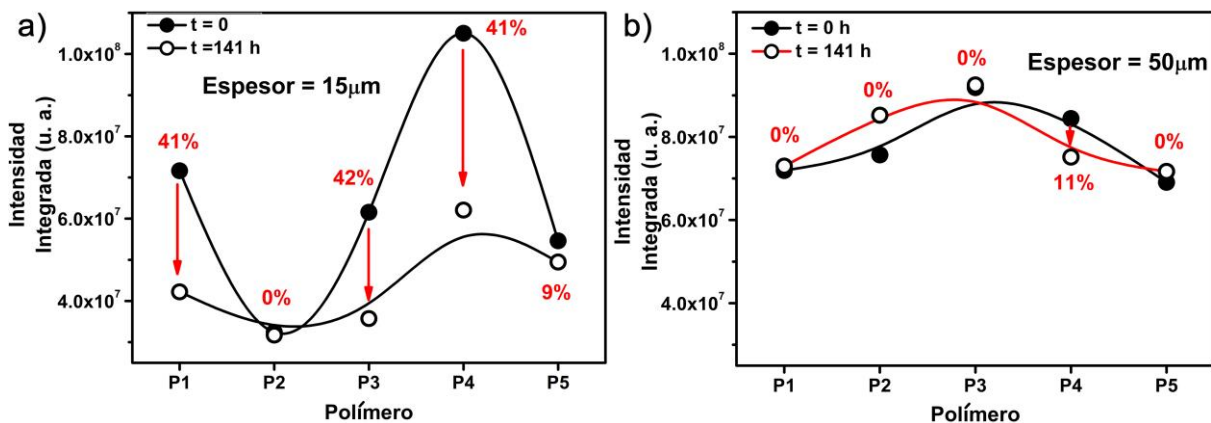


Figura 5. 8 Intensidad PL integrada de las películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ elaboradas por la técnica de vaciado. a) Espesor de $15 \mu\text{m}$ y b) Espesor de $50 \mu\text{m}$ (P1 = SBC – 3G46, P2 = SBC – 356C, P3 = SBC – flex, P4 = SBC – MMA y P5 = tritan).

A continuación se muestran las fotografías de algunas películas poliméricas elaboradas con los materiales mencionados anteriormente (Fig. 5.9), utilizando la técnica de vaciado (Espesor: $\sim 50 \mu\text{m}$), sin excitación, al ser irradiadas con una lámpara de mercurio con una longitud de onda de 366 nm y al ser expuestas a la luz del sol, donde se observa que la emisión varía en función del polímero utilizado, lo que limita el uso de algunas películas para aplicaciones de concentradores de luz solar.

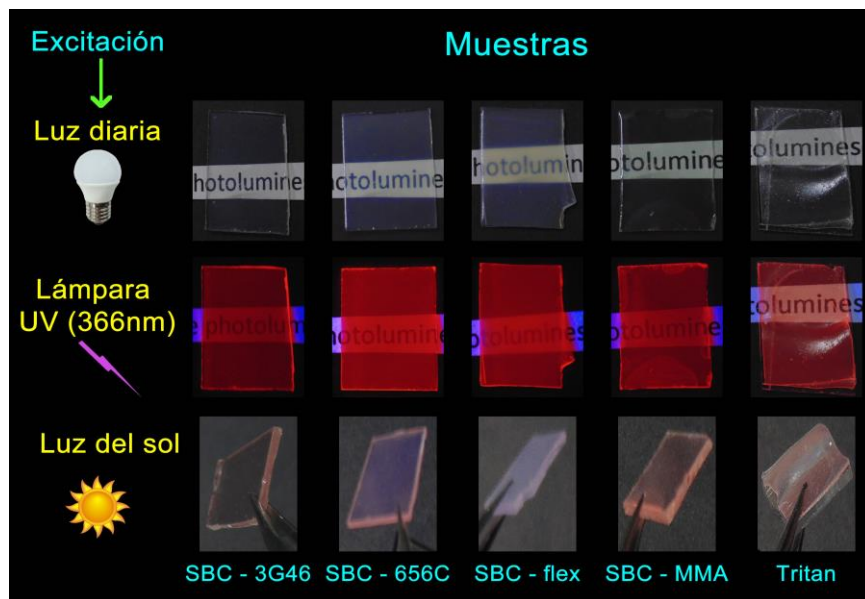


Figura 5. 9 Películas poliméricas dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ obtenidas por la técnica de vaciado al ser irradiadas con una lámpara de mercurio a una longitud de 366 nm y al ser expuestas a la luz del sol.

5.4 Propiedades ópticas de las películas poliméricas fotoluminiscentes utilizando el complejo de $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ con una relación 89 – 11.

5.4.1 Espectro de transmisión de las películas poliméricas dopadas con $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$.

La transmisión de las películas poliméricas de SBC – 3G46 dopadas con $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ se muestra en la figura 5.10, donde se observa que las películas elaboradas por la técnica de centrifugado y cuyo espesor es $\sim 2.5 \mu\text{m}$, exhiben dos bandas de absorción, una en 261 nm, que corresponde a la absorción de los grupos benceno presentes en el polímero, debido a las transiciones electrónicas π . Y la otra es una banda centrada en 339 nm que corresponde a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del TTA, sin embargo, en este caso la transmisión observada a longitudes de onda mayores a 400 nm es de alrededor de 80%, 10% menos que la observada en las muestras dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$. Por otro lado, al aumentar el espesor de las muestras, es difícil observar dichas bandas y la transmitancia de las películas dopadas baja hasta un 30%, por lo que falta determinar la concentración y espesor adecuados ^{1,11,48,51,54,104,105}.

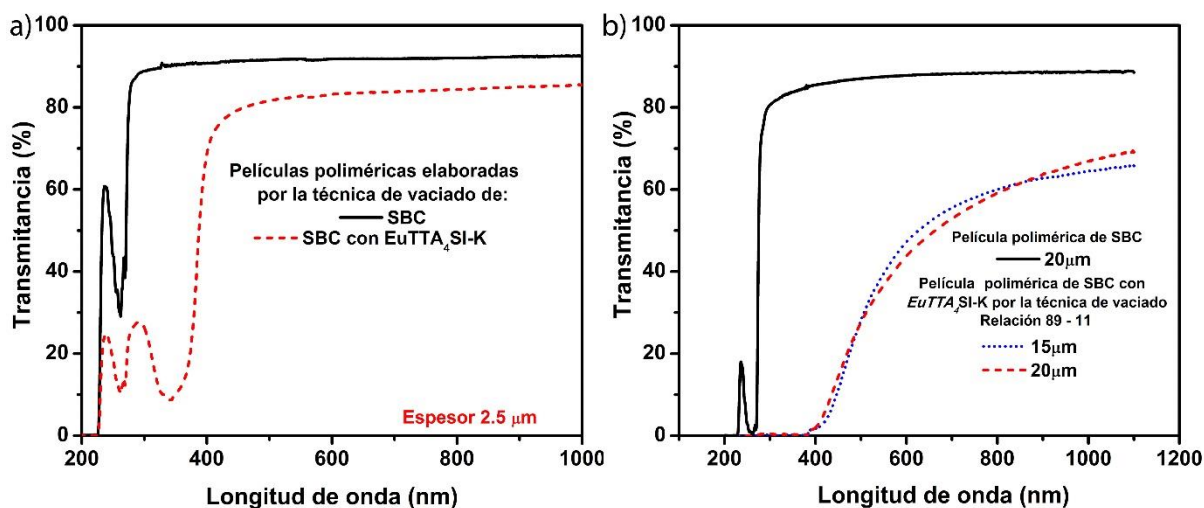


Figura 5. 10 Espectros UV-vis de las películas poliméricas de SBC 3G46 dopadas con $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ obtenidas por la técnica de a) Centrifugado y b) Vaciado.

5.4.2 Espectro de emisión de las películas poliméricas dopadas con $\text{Eu}_2\text{TtA}_6\text{TEM-K}$.

En la figura 5.11 se muestran los espectros de emisión de las películas poliméricas a base de: a) SBC – 3G46 y b) Tritan obtenidas mediante la técnica de vaciado, donde se pueden observar las transiciones principales del Eu^{3+} , además, en ambos casos su transición dipolo eléctrico se encuentra centrada en 611 nm. Como observamos en el capítulo anterior, el complejo utilizado en estas películas poliméricas tiene una intensidad PL más alta que la del resto de los complejos que se sintetizaron a lo largo de este trabajo de investigación, por lo que resulta interesante lograr disminuir el efecto de decaimiento debido a la exposición de la luz UV de dichos complejos, no obstante, las gráficas insertadas en los espectros de emisión, muestran que en todos los casos se presenta el apagamiento debido a la exposición de luz UV, sin embargo, en el caso de las películas elaboradas a base de tritan, muestran que a menores espesores, menor será la disminución.

El fenómeno de foto - degradación en estas muestras es más evidente, debido a que como se observó en la esfera de coordinación, pueden existir ligantes libres que interactúan con mayor libertad con las vibraciones OH, lo que favorecería el proceso de apagamiento, lo que nos confirma que se debe buscar la forma de purificar el complejo, sin llegar a perder sus características luminiscentes y estudiar el efecto de la concentración y espesor en las películas.

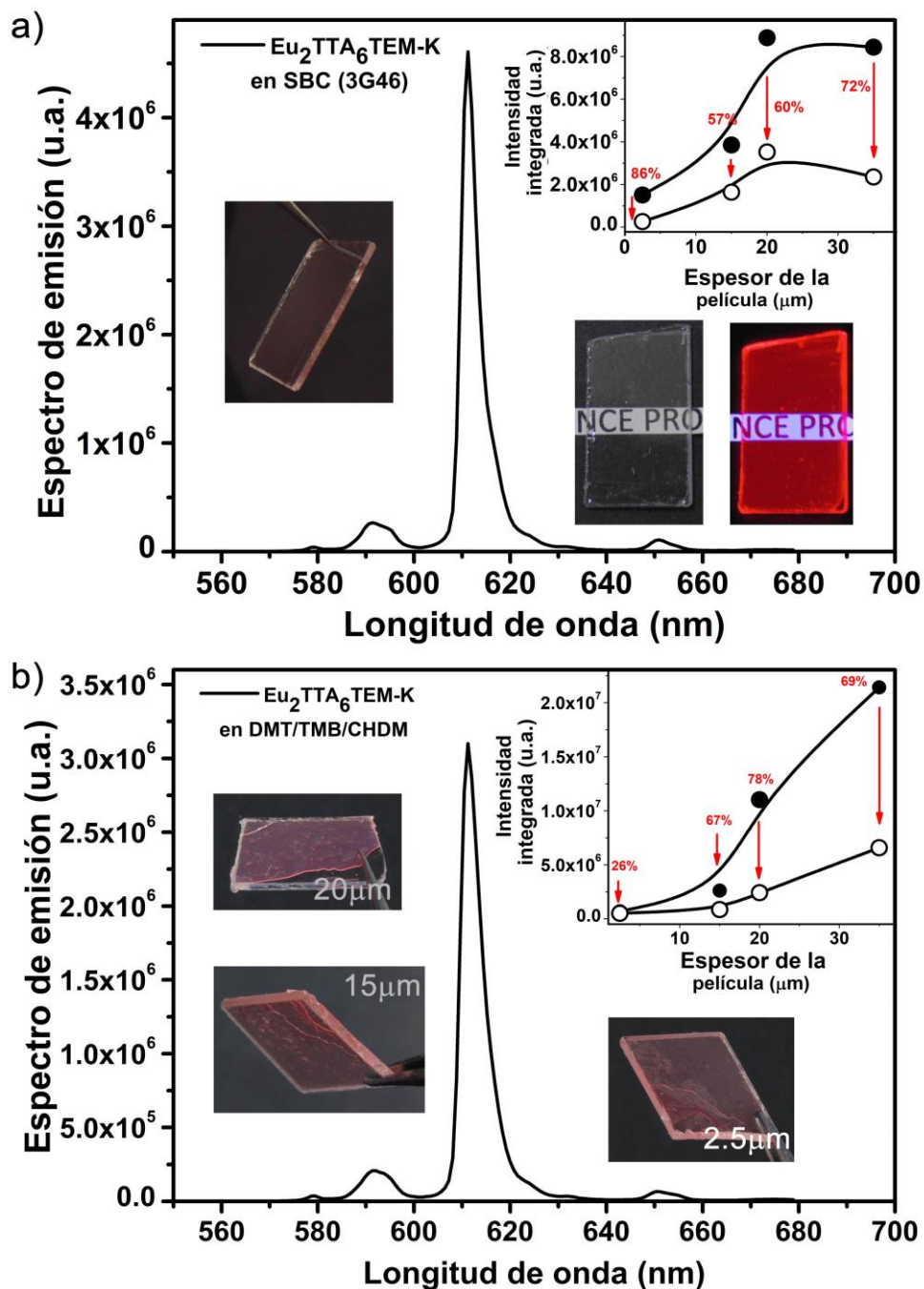


Figura 5. 11 Espectro de emisión de las películas poliméricas fabricadas con a) SBC – 3G46 y DMT/TMH/CHDM a diferentes espesores.

5.5 Tiempos de decaimiento y termogravimetría de las películas de SBC – 3G46 dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI} - \text{Na}$ o $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$.

5.5.1 Tiempos de decaimiento de las películas de SBC – 3G46 dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ o $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$.

Las curvas de decaimiento de las películas poliméricas de SBC - 3G46 dopadas con los complejos de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$, monitoreando el pico de 611 nm se presentan en la figura 5.12, donde se observa que el tiempo de decaimiento es menor que el observado en los complejos, probablemente, debido a que la concentración utilizada es muy baja o al espesor de la película, ya que como se ha reportado previamente, el tiempo de decaimiento de las películas poliméricas puede variar en función de la concentración

1,21,51,54,96,109

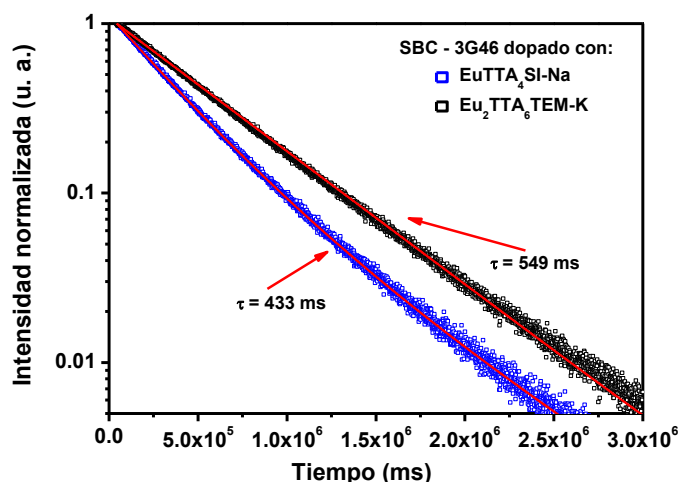


Figura 5. 12 Curvas de decaimiento monitoreando la excitación de 374nm y la emisión de 612 nm de las películas de SBC – 3G46 dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$.

5.5.2 Análisis termogravimétrico de las películas de SBC – 3G46 dopadas con $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ o $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$.

El análisis termogravimétrico (TG) de los complejos de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{EuTTA}_6\text{TEM-K}$ y de las películas poliméricas de SBC – 3G46 dopadas con dichos materiales a una relación 89 – 11 se presentan en la figura 5.13 a y b respectivamente, donde se observa que al ser embebidos en la matriz polimérica exhiben una mayor resistencia térmica, ya que mientras

que los complejos muestran una pérdida de peso de 30 y 50% respectivamente a una temperatura de $\sim 287^{\circ}\text{C}$ que estaría asociada a la descomposición del complejo, las películas poliméricas muestran una pérdida de tan solo un 5% a dicha temperatura, sin embargo reducen ligeramente la resistencia térmica del polímero, ya que este comienza su proceso de descomposición a 380°C , donde las películas dopadas tienen una pérdida total de $\sim 10\%$. Por otro lado, es importante observar que alrededor de 80°C se muestra una pérdida de $\sim 2\%$ peso, debido a la presencia de grupos OH en las películas, que podría deberse al uso de CHCl_3 , por lo que sería interesante hacer algunas pruebas con CDCl_3 , con el fin de mejorar la estabilidad óptica debido a la ausencia de agua en las películas poliméricas ^{6,21,95,110,111}.

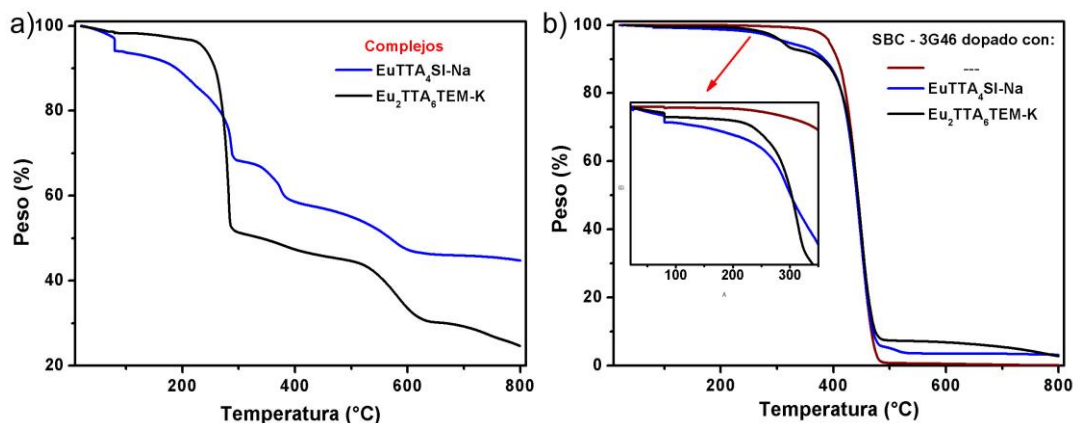


Figura 5. 13 Curvas del análisis termogravimétrico (TG) en una atmósfera de argón de: a) Complejos de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$ y b) Películas de SBC – 3G46 dopadas con dichos complejos.

Conclusiones

1. El uso de un ácido en la síntesis de EuSI mostró un incremento en la intensidad PL de aproximadamente 800% en comparación con el complejo de $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, debido a que el entorno cristalino del ion de Eu^{3+} se modificó.
2. El fenómeno de foto – degradación no se observó en los compuestos de EuSI sintetizados con AC debido a una menor presencia de vibraciones OH, además el tamaño de partícula de estos complejos disminuyó debido al efecto de impedimento estérico espacial.
3. El compuesto de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ mostró un incremento en la intensidad PL de cerca del 50% en comparación con la intensidad del complejo de EuTTA_3 y su porcentaje de foto – degradación disminuyó en un 25% debido a la interacción del Na^+ y la SI en la esfera de coordinación.
4. La resolución de la esfera de coordinación de este compuesto mostró que el ion de Eu^{3+} está coordinado a cuatro moléculas de TTA, además, una molécula de SI y un ion de Na^+ están ligadas al TTA, obteniendo que la formula del compuesto es: $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$.
5. El uso de KHCO_3 modificó el comportamiento estructural del compuesto de coordinación. La esfera resultante muestra la interacción de dos iones de Eu a través de un compuesto a base de O y C y un ion de K enlazado a dos moléculas de TTA. La fórmula del compuesto obtenido fue: $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$.
6. La intensidad PL de este compuesto muestra un incremento de aproximadamente un 80% en comparación con el compuesto de $\text{EuTTA}_4\text{SI-Na}$ y su eficiencia cuántica es de $81 \pm 2\%$ con un tiempo de decaimiento promedio de 964 ms, debido a la interacción entre el ion y el ligante que permite una mejor transferencia de energía, disminuyendo los grupos no radiactivos.
7. El uso de una matriz polimérica disminuyó el proceso de foto – degradación de los compuestos de Eu, lo que potencializa su uso en aplicaciones optoelectrónicas.

Trabajos a futuro

- ✚ Variar la concentración de TTA utilizando el mismo procedimiento de síntesis del $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM-K}$, para determinar las características fotoluminiscentes óptimas.
- ✚ Sintetizar el complejo de $\text{Eu}_2\text{TTA}_6\text{TEM} - \text{K}$ con solventes deuterados para determinar si mejoran las propiedades fotoluminiscentes del material.
- ✚ Utilizar un ácido cuya estructura sea similar a la del AC para comprobar si éste favorece o no la formación de partículas nanométricas.
- ✚ Utilizar solventes deuterados para la elaboración de las películas poliméricas y determinar si se pueden reducir las vibraciones OH observadas.
- ✚ Determinar qué polímero presenta la mayor estabilidad fotoluminiscente y unas buenas características de transmisión y emisión.
- ✚ Fabricar guías de onda poliméricas, utilizando los complejos sintetizados con el polímero.
- ✚ Mezclar colorantes orgánicos con los complejos obtenidos en una matriz de SBC-flex para obtener películas multicolor estirables.
- ✚ Extruir muestras poliméricas con los polímeros utilizados, dopándolos con los complejos obtenidos y evaluar los resultados obtenidos.

Bibliografía

1. Nolasco MM, Vaz PM, Freitas VT, et al. Engineering highly efficient Eu(iii)-based tri-ureasil hybrids toward luminescent solar concentrators. *J Mater Chem A*. 2013;1(25):7339-7350. doi:10.1039/c3ta11463e
2. Bünzli JCG, Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem Soc Rev*. 2005;34(12):1048-1077. doi:10.1039/b406082m
3. P. Miluski PM, M. Kochanowicz MK, J. Zmojda JZ, D. Dorosz DD. Luminescent properties of Tb³⁺-doped poly(methyl methacrylate) fiber. *Chinese Opt Lett*. 2017;15(7):070602. doi:10.3788/COL201715.070602
4. Miluski P, Kochanowicz M, Zmojda J, Ragin T, Dorosz D. Spectroscopic investigation of Tb(tmhd)₃ - Eu(tmhd)₃ co-doped poly(methyl methacrylate) fibre. *Opt Mater (Amst)*. 2018;(February):0-1. doi:10.1016/j.optmat.2018.04.053
5. Slooff LH, Van Blaaderen A, Polman A, et al. Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers. *J Appl Phys*. 2002;91(7):3955-3980. doi:10.1063/1.1454190
6. Borges AS, Fulgêncio F, Da Silva JG, et al. Luminescence and positron spectroscopies studies of tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) europium(III) and terbium(III) complexes containing 2-pyrrolidone as coligand. *J Lumin*. 2019;205(March 2018):72-81. doi:10.1016/j.jlumin.2018.07.031
7. Silvestroni L. *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*. Vol 281. (Balzani V, Campagna S, eds.). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007. doi:10.1007/978-3-540-73349-2
8. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem Rev*. 2009;109(9):4283-4374. doi:10.1021/cr8003983
9. Katkova MA, Pushkarev AP, Balashova T V., et al. Near-infrared electroluminescent lanthanide [Pr(iii), Nd(iii), Ho(iii), Er(iii), Tm(iii), and Yb(iii)] N,O-chelated complexes for organic light-emitting devices. *J Mater Chem*. 2011;21(41):16611-16620. doi:10.1039/c1jm13023d
10. Yatsenko L. *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications*. Vol 146.; 2013. doi:10.1007/978-1-4614-7675-7
11. Tang L, Gui W, Ding K, Chen N, Du G. Ion exchanged YVO₄:Eu³⁺ nanocrystals and their strong luminescence enhanced by energy transfer of thenoyltrifluoroacetone ligands. *J Alloys Compd*. 2014;590:277-282. doi:10.1016/j.jallcom.2013.12.112
12. Janssens S, Williams GVM, Clarke D. Systematic study of sensitized LaF₃: Eu³⁺ nanoparticles. *J Appl Phys*. 2011;109(2). doi:10.1063/1.3531994
13. Eliseeva S V., Bünzli JCG. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem Soc Rev*. 2010;39(1):189-227. doi:10.1039/b905604c
14. Xu H, Chen R, Sun Q, et al. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic

-
- applications. *Chem Soc Rev.* 2014;43(10):3259-3302. doi:10.1039/c3cs60449g
15. Bünzli JCG. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord Chem Rev.* 2015;293-294:19-47. doi:10.1016/j.ccr.2014.10.013
 16. Ji L, Chen N, Du G, Yan M, Shi W. Synthesis and luminescence of Y₂O₃:Eu³⁺ inorganic–organic hybrid nanostructures with thenoyltrifluoroacetone. *Ceram Int.* 2014;40(2):3117-3122. doi:10.1016/j.ceramint.2013.09.135
 17. Weissman SI. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. *J Chem Phys.* 1942;10(4):214-217. doi:10.1063/1.1723709
 18. Li S, Meng Lin M, Toprak MS, Kim DK, Muhammed M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Rev.* 2010;1(1):5214. doi:10.3402/nano.v1i0.5214
 19. Tanner PA, Yan B, Zhang H. Preparation and luminescence properties of sol-gel hybrid materials incorporated with europium complexes. *J Mater Sci.* 2000;35(17):4325-4328. doi:10.1023/A:1004892520502
 20. Arnaud N, Georges J. Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of Eu³⁺ and Tb³⁺ chelated with various ligands in aqueous solutions: Influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2003;59(8):1829-1840. doi:10.1016/S1386-1425(02)00414-6
 21. Kai J, Felinto MCFC, Nunes LAO, Malta OL, Brito HF. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide-β-diketonate complexes. *J Mater Chem.* 2011;21(11):3796-3802. doi:10.1039/c0jm03474f
 22. Stan, Corneliu Sergiu, Rosca, Ioan, Sutiman, Daniel, Secula MS. Highly luminescent europium and terbium complexes based on succinimide and N-hydroxysuccinimide. *J Rare Earths.* 2012;30(5):401-407. doi:10.1016/S1002-0721(12)60061-1
 23. Lima NBD, Gonçalves SMC, Júnior SA, Simas AM. A comprehensive strategy to boost the quantum yield of luminescence of europium complexes. *Sci Rep.* 2013;3(11):1-8. doi:10.1038/srep02395
 24. Abraham DS. The Elements of Power: Gadgets, funs and the struggle for a sustainable future in the rare metal age. *Yale Univ Press.* 2008;39(5):561-563.
 25. Lucas J, Lucas P, Le Mercier T, Rollat A, Davenport W. *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use.*; 2015. doi:10.1016/B978-0-444-62735-3.00001-2
 26. McPhie P, Lakowicz JR. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* (Lakowicz JR, ed.). Boston, MA: Springer US; 2006. doi:10.1007/978-0-387-46312-4
 27. Silva GA, Petter CO, Albuquerque NR. Factors and competitiveness analysis in rare earth mining, new methodology: case study from Brazil. *Heliyon.* 2018;4(3):e00570. doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00570
 28. Klinger JM. A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. *Extr Ind Soc.* 2015;2(3):572-580. doi:10.1016/j.exis.2015.05.006
 29. Borges De Lima IF. *Rare Earths Industry: Technological, Economic and Environmental*
-

-
- Applications*. Elsevier; 2016. doi:10.1016/B978-0-12-802328-0.12001-7
30. Consulting Services A. *Argus Rare Earths Monthly Outlook.*; 2017.
 31. Statista. www.statista.com.
 32. Zhou B, Li Z, Chen C. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals*. 2017;7(11):203. doi:10.3390/min7110203
 33. Bünzli J-CG, Comby S, Chauvin A-S, Vandevyver CDB. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. *J Rare Earths*. 2007;25(3):257-274. doi:10.1016/S1002-0721(07)60420-7
 34. García Solé, J.; Bausá, L.E.; Jaque D. *An Introduction to Optical Spectroscopy.*; 2012.
 35. Bünzli JCG. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord Chem Rev*. 2015;293-294:19-47. doi:10.1016/j.ccr.2014.10.013
 36. Huang C, Bian Z. *Rare Earth Coordination Chemistry 1.1 Electronic Configuration of Lanthanide Atoms in the Ground State.*; 2010.
 37. Chambers MD, Clarke DR. Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry. *Annu Rev Mater Res*. 2009;39(1):325-359. doi:10.1146/annurev-matsci-112408-125237
 38. Zhou J, Teng Y, Zhou S, Qiu J. Quantum Cutting in Luminescent Glasses and Glass Ceramics. *Int J Appl Glas Sci*. 2012;3(4):299-308. doi:10.1111/ijag.12000
 39. Boulon G, Guyot Y, Canibano H, Hraiech S, Yoshikawa A. Characterization and comparison of Yb³⁺-doped YA1O₃ perovskite crystals (Yb:YAP) with Yb³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ garnet crystals (Yb:YAG) for laser application. *J Opt Soc Am B*. 2008;25(5):884. doi:10.1364/JOSAB.25.000884
 40. Zmojda J, Miluski P, Baranowska A, Jadach R, Kochanowicz M. Local field effect in antimony-germanate glasses co-doped with rare-earth ions and silver nanoparticles. *Photonics Lett Pol*. 2017;9(4):107-109. doi:10.4302/plp.v9i4.791
 41. Fontenot RS, Hollerman WA, Bhat KN, Allison SW, Aggarwal MD. Luminescent properties of lanthanide dibenzoylmethide triethylammonium compounds. *J Theor Appl Phys*. 2013;7(1):30. doi:10.1186/2251-7235-7-30
 42. Rolindes Balda Ei Ei Nyein, Uwe Hömmerich JF. Infrared to visible upconversion of Nd³⁺ ions in KPb₂Br₅ low phonon crystal. *Opt Express*. 2006;14(9):3993. doi:10.1364/OE.14.003993
 43. La APOA, Krumpel AH, Boutinaud P, Kolk E Van Der, Dorenbos P. Charge transfer transitions in the transition metal oxides ABO₄Ln³⁺ and APO₄Ln³⁺ (A=La, Gd, Y, Lu, Sc; B=V, Nb, Ta; Ln=lanthanide). *J Lumin*. 2010;130(8):1357-1365. doi:10.1016/j.jlumin.2010.02.035
 44. Qin X, Liu X, Huang W, Bettinelli M, Liu X. Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects. *Chem Rev*. 2017;117(5):4488-4527. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00691
 45. Coogan MP, Fernández-Moreira V. Progress with, and prospects for, metal complexes in cell imaging. *Chem Commun*. 2014;50(4):384-399. doi:10.1039/c3cc45229h
 46. Thibon A, Pierre VC. Principles of responsive lanthanide-based luminescent probes for
-

-
- cellular imaging. *Anal Bioanal Chem.* 2009;394(1):107-120. doi:10.1007/s00216-009-2683-2
47. Leonard JP, Gunnlaugsson T. Luminescent Eu(III) and Tb(III) complexes: Developing lanthanide luminescent-based devices. *J Fluoresc.* 2005;15(4):585-595. doi:10.1007/s10895-005-2831-9
48. Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra. *Coord Chem Rev.* 2015;295:1-45. doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015
49. Werts M. Making_sense_of_lanthanide_luminexcence. *Sci Prog.* 2005;88(2):101-131.
50. Ronda CR, Jüstel T, Nikol H. Rare earth phosphors: Fundamentals and applications. *J Alloys Compd.* 1998;275-277:669-676. doi:10.1016/S0925-8388(98)00416-2
51. Binnemans K, Lenaerts P, Driesen K, Görller-Walrand C. A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)europium(<scp>iii</scp>) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. *J Mater Chem.* 2004;14(2):191-195. doi:10.1039/B311128H
52. Cywiński PJ, Nchimi Nono K, Charbonnière LJ, Hammann T, Löhmansröben HG. Photophysical evaluation of a new functional terbium complex in FRET-based time-resolved homogenous fluoroassays. *Phys Chem Chem Phys.* 2014;16(13):6060-6067. doi:10.1039/c3cp54883j
53. Wu J, Zhang H, Du S. Tunable luminescence and white light emission of mixed lanthanide-organic frameworks based on polycarboxylate ligands. *J Mater Chem C.* 2016;4(16):3364-3374. doi:10.1039/c5tc04432d
54. Guan J, Chen B, Sun Y, Liang H, Zhang Q. Effects of synergetic ligands on the thermal and radiative properties of Eu(TTA)₃nL-doped poly(methyl methacrylate). *J Non Cryst Solids.* 2005;351(10-11):849-855. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.02.011
55. Zhang H, Fan R, Wang X, Wang P, Wang Y, Yang Y. Preparation , characterization , and properties of PMMA-doped. 2014.
56. Chen N, Ji L, Du G. Luminescent properties of hybrid nanostructures of ion-exchanged Y₂O₃:Eu³⁺-nanoparticles with 2-thenoyltrifluoroacetone ligands. *J Lumin.* 2014;153:259-263. doi:10.1016/j.jlumin.2014.03.042
57. Urbaniak W, Jurek K, Witt K, Faculty AG. Properties and application of diketones and their derivatives. *Chemik.* 2011;65(4):273-282.
58. Bertolasi V, Ferretti V, Gilli P, Yao X, Li CJ. Substituent effects on keto-enol tautomerization of β -diketones from X-ray structural data and DFT calculations. *New J Chem.* 2008;32(4):694-704. doi:10.1039/b714708b
59. Kumar BP, Rao A, Ramakumar KL. Supercritical fluid extraction of thorium from tissue paper matrix employing β -diketones. *Radiochim Acta.* 2009;97:105-112. doi:10.1524/ract.2009.1570
60. Luo Y, Chen Z, Tang R, Xiao L, Peng H. Investigations into the synthesis and fluorescence properties of Eu (III), Tb (III), Sm (III) and Gd (III) complexes of a novel bis- β -diketone-type ligand. *Spectrochim Acta - Part A.* 2008;69:513-516. doi:10.1016/j.saa.2007.04.029
-

-
61. Li S, Zhu W, Xu Z, Pan J, Tian H. Antenna-functionalized dendritic β -diketonates and europium complexes: synthetic approaches to generation growth. *Tetrahedron*. 2006;62:5035-5048. doi:10.1016/j.tet.2006.03.052
 62. Omary MA, Patterson HH. *Luminescence , Theory*. 3rd ed. Elsevier Ltd.; 2017. doi:10.1016/B978-0-12-803224-4.00193-X
 63. Hirai Y. *Assembled Lanthanide Complexes with Advanced Photophysical Properties.*; 2017. doi:10.1007/978-981-10-8932-9
 64. Ermolaev, V.L.;Sveshnikova EB. The application of luminescence-kinetic methods in the study of the formation of lanthanide ion complexes in solution The application of luminescence-kinetic methods in the study of the formation of lanthanide ion complexes in solution. *Russ Chem Rev*. 1994;63:905. doi:10.1070/RC1994v063n11ABEH000125
 65. Liang H, Zheng Z, Chen B, Zhang Q, Ming H. Optical studies of Er(DBM)3Phen containing methyl methacrylate solution and poly(methyl methacrylate) matrix. *Mater Chem Phys*. 2004;86(2-3):430-434. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.04.014
 66. Miluski P, Kochanowicz M, Zmojda J, Dorosz D. Optical properties of spirooxazine-doped PMMA fiber for new functional applications. *Opt Eng*. 2017;56(4):047105. doi:10.1117/1.OE.56.4.047105
 67. Feng J, Zhang H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. *Chem Soc Rev*. 2013;42:387-410. doi:10.1039/c2cs35069f
 68. Van Deun R, Moors D, De Fré B, Binnemans K. Near-infrared photoluminescence of lanthanide-doped liquid crystals. *J Mater Chem*. 2003;13(7):1520-1522. doi:10.1039/b305158g
 69. Miluski P, Kochanowicz M, Zmojda J, Dorosz D. Multicolor emission of Tb³⁺/Eu³⁺-co-doped poly(Methyl methacrylate) for optical fibre technology. *Photonics Lett Pol*. 2017;9(4):110-112. doi:10.4302/plp.v9i4.1.788
 70. Dandekar MP, Kondawar SB, Itankar SG, Nandanwar D V. Luminescence properties of electrospun nanofibers of europium complex Eu (TTA) 3 phen / polymers. *Procedia Mater Sci*. 2015;10(Cnt 2014):580-587. doi:10.1016/j.mspro.2015.06.009
 71. Li Z, Li P, Xu Q, Li H. Europium(III) β -diketonate complex-containing nanohybrid luminescent pH detector. *Chem Commun*. 2015;51:10644-10647. doi:10.1039/C5CC02074C
 72. J. E-GC ;Moggio. I ;Aria.-ME. R-GJ. C-SR. LMJ. O-C. Layer-by-layer assembled films of a rigid poly (phenyl-ethynylene) and alternate poly (phenyl-ethynylene)/ poly (aniline). *Synth Met*. 2003;139:155-161. doi:10.1016/S0379-6779(03)00121-8
 73. Brito HF, Malta OL, Alves De Carvalho CA, Menezes JFS, Souza LR, Ferraz R. Luminescence behavior of Eu³⁺ with thenoyltrifluoroacetate, sulfoxides and macrocyclics. *J Alloys Compd*. 1998;275-277:254-257. doi:10.1016/S0925-8388(98)00315-6
 74. Ghosh D, Luwang MN. One-pot synthesis of 2-thenoyltrifluoroacetone surface functionalised SrF₂:Eu³⁺ nanoparticles: Trace level detection of water. *RSC Adv*. 2015;5(58):47131-47139. doi:10.1039/c5ra08566g
 75. Heller A, Barkleit A, Foerstendorf H, Tsushima S, Heim K, Bernhard G. Curium(III) citrate
-

-
- speciation in biological systems: a europium (III) assisted spectroscopic and quantum chemical study. *Dalt Trans.* 2012;41:13969-13983. doi:10.1039/c2dt31480k
76. Safronikhin A V, Ehrlich G V, Lisichkin G V. Synthesis of Lanthanum Fluoride Nanocrystals and Modification of Their Surface. *Russ J Gen Chem.* 2011;81(2):277-281. doi:10.1134/S1070363211020010
77. Mn L, Co N, Li-rich O. The effect of composite organic acid (citric acid & tartaric acid) on microstructure and electrochemical properties of. *J Power Sources.* 2017;346:31-39. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.02.036
78. He X, Luzi F, Yang W, et al. Citric acid as green modifier for tuned hydrophilicity of surface modified cellulose and lignin nanoparticles. *ACS Sustain Chem Eng.* 2018;6(8):9966-9978. doi:10.1021/acssuschemeng.8b01202
79. Zheng, Fenghua, Ou, Xing, Pan, Qichang, Xiong, Xunhui, Yang C. The effect of composite organic acid (citric acid & tartaric acid) on microstructure and electrochemical properties of. *J Power Sources.* 2017;346:31-39. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.02.036
80. Arrue J, Jiménez F, Ayesta I, Illarramendi MA, Zubia J. Polymer-optical-fiber lasers and amplifiers doped with organic dyes. *Polymers (Basel).* 2011;3(3):1162-1180. doi:10.3390/polym3031162
81. Driscoll CR, Skelton BW, Massi M, Ogden MI. Structural characterisation and photophysical properties of lanthanoid complexes of a tetra-amide functionalised calix[4]arene. *Supramol Chem.* 2016;28(5-6):567-574. doi:10.1080/10610278.2015.1136744
82. Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.* Vol 34. Wiley; 2006.
83. Ramesh S, Leen KH, Kumutha K, Arof AK. FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2007;66(4-5):1237-1242. doi:10.1016/j.saa.2006.06.012
84. Ayesta I, Illarramendi MA, Arrue J, et al. Optical characterization of doped thermoplastic and thermosetting polymer-Optical-Fibers. *Polymers (Basel).* 2017;9(3):1-13. doi:10.3390/polym9030090
85. Majumdar KC, Rahaman H, Roy B. Experimental Section. *Lett Org Chem.* 2005;2(8):1-2. doi:10.2174/157017805774717382
86. Gibelli EB, Kai J, Teotonio EES, Malta OL, Felinto MCFC, Brito HF. Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu³⁺- β -diketonate crown ether complex. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2013;251:154-159. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.10.015
87. Stamboliyska BA, Binev YI, Radomirska VB, Tsenov JA, Juchnovski IN. IR spectra and structure of 2,5-pyrrolidinedione (succinimide) and of its nitranion: Experimental and ab initio MO studies. *J Mol Struct.* 2000;516(2-3):237-245. doi:10.1016/S0022-2860(99)00200-8
88. Sachan AK, Chand S, Srivastava R, et al. Structural , vibrational , and electronic properties of Succinimide , N-Hydroxy Succinimide and N-Methyl Succinimide by density functional theory : A comparative study. *J Chem Pharm Res.* 2014;6(11):211-227.
89. Stan CS, Marcotte N, Secula MS, Popa M. Luminescent xerogels obtained through embedding Tb (III) and Eu (III) complexes in silica matrix. *Opt Mater (Amst).* 2013;35(9):1741-1747.
-

doi:10.1016/j.optmat.2013.05.025

90. Gómez-Morales, Jaime, Verdugo-Escamilla, Cristóbal, Fernández-Renas, Raquel, Parra-Milla, Carmen Maria, Drouet, Christophe, Maube-Bosc, Françoise, Oltolina, Francesca, Prat, Maria, ández-Sánchez JF. Luminescent biomimetic citrate-coated europium-doped carbonated apatite nanoparticles for use in bioimaging: physico-chemistry and cytocompatibility. *RSC Adv.* 2018;8:2385-2397. doi:10.1039/c7ra12536d
91. Lima PP, Nolasco MM, Paz FAA, et al. Photo-Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide β -Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation. *Chem Mater.* 2013;25(4):586-598. doi:10.1021/cm303776x
92. Zhang H-J, Fan R-Q, Wang X-M, Wang P, Wang Y-L, Yang Y-L. Preparation, characterization, and properties of PMMA-doped polymer film materials: a study on the effect of terbium ions on luminescence and lifetime enhancement. *Dalt Trans.* 2015;44(6):2871-2879. doi:10.1039/C4DT03348E
93. Praveen PA, Ramesh Babu R, Ramamurthi K. Theoretical and experimental investigations on linear and nonlinear optical response of metal complexes doped PMMA films. *Mater Res Express.* 2017;4(2). doi:10.1088/2053-1591/aa5cda
94. Guo X, Wang X, Zhang H, et al. Preparation and luminescence properties of covalent linking of luminescent ternary europium complexes on periodic mesoporous organosilica. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;116(1-3):28-35. doi:10.1016/j.micromeso.2008.03.007
95. Liu Q, Wang DM, Li YY, Yan M, Wei Q, Du B. Synthesis and luminescent properties of Eu(TTA)₃·3H₂O nanocrystallines. *Luminescence.* 2010;25(4):307-310. doi:10.1002/bio.1150
96. Deichmann VAF, Novo JBM, Cirpan A, Karasz FE, Akcelrud L. Photo- and electroluminescent behavior of Eu³⁺ ions in blends with poly(vinyl-carbazole). *J Braz Chem Soc.* 2007;18(2):330-336. doi:10.1590/S0103-50532007000200013
97. Garcia-torres J, Bosch-jimenez P, Torralba-calleja E, et al. Highly efficient luminescent materials : Influence of the matrix on the photophysical properties of Eu (III) complex / polymer hybrids. *J Photobiol A Chem.* 2014;283:8-16. doi:10.1016/j.jphotochem.2014.03.013
98. Ji L, Chen N, Du G, Yan M, Shi W. Synthesis and luminescence of Y₂O₃:Eu³⁺ inorganic-organic hybrid nanostructures with thenoyltrifluoroacetone. *Ceram Int.* 2014;40(2):3117-3122. doi:10.1016/j.ceramint.2013.09.135
99. Miluski P, Kochanowicz M, Zmojda J, Dorosz D. 1,4-Bis(2-methylstyryl)benzene doped PMMA fibre for blue range fluorescent applications. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2018;192:88-92. doi:10.1016/j.saa.2017.11.010
100. BASF. *Polystyrene and Styrolux*®.; 2018.
101. Su W-F. *Principles of Polymer Design and Synthesis.* Vol 82. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2013. doi:10.1007/978-3-642-38730-2
102. Xue C, Ma J, Ma Z, et al. Improved dimensional stability of styrene butadiene rubber/ethylene vinyl acetate composite foams with skeleton support structure based on

-
- alternately cross-linking process. *Polymer (Guildf)*. 2018;157:103-110. doi:10.1016/j.polymer.2018.10.028
103. Knoll K, Nießner N. Styrolux+and Styroflex+- From Transparent High Impact Polystyrene to New Thermoplastic Elastomers: Syntheses, Applications and Blends with other Styrene based Polymers. *Macromol Symp*. 1998;132:231-243. doi:10.1002/masy.19981320122
104. Moretti E, Talon A, Storaro L, et al. Concentration quenching and photostability in Eu(dbm)3phen embedded in mesoporous silica nanoparticles. *J Lumin*. 2014;146:178-185. doi:10.1016/j.jlumin.2013.09.059
105. Zheng Y, Lin J, Liang Y, et al. A comparative study on the electroluminescence properties of some terbium β -diketonate complexes. *J Mater Chem*. 2001;11(10):2615-2619. doi:10.1039/b100558h
106. Requena S, Lacoul S, Strzhemechny YM. Luminescent properties of surface functionalized BaTiO₃ embedded in poly(methyl methacrylate). *Materials (Basel)*. 2014;7(1):471-483. doi:10.3390/ma7010471
107. Light N, Stabilizers L. Light stabilizers. *Addit Polym*. 1987;17(11):15. doi:10.1016/0306-3747(87)90037-6
108. Iancu L, Ghioca P, Spurcaci B, Grigorescu RM, Nicolae C-A. Maleinized Linear Styrene-butadiene Block-copolymers. *Mater Plast*. 2013;50(2):137-140.
109. Puthiyottil, R, Varghese, S, Gopalakrishnanapanicker, Guthrie JT. Optical Properties of Europium (2,2'-bipyridine-N,N-dioxide)₂ (NO₃)₃ Complex-Doped Poly(methyl methacrylate). *Polym Eng Sci*. 2013;2(3):1-6. doi:10.1002/pen
110. Gałka P, Kowalonek J, Kaczmarek H. Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly(methyl methacrylate) films modified with photoinitiators. *J Therm Anal Calorim*. 2014;115(2):1387-1394. doi:10.1007/s10973-013-3446-z
111. Abdelrazek EM, Hezma AM, El-khodary A, Elzayat AM. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egypt J Basic Appl Sci*. 2015;3(1):10-15. doi:10.1016/j.ejbas.2015.06.001

Anexo I

Precios de las RE

Se espera que los precios de las tierras raras utilizados en imanes permanentes (Nd, Pr, Dy and Tb) aumentarán conforme aumente la demanda de vehículos (eléctricos y convencionales) y las unidades de generación de energía eólica. Manteniéndose estable el resto, debido a que la oferta supera la demanda.

Tabla S1. Precios del 2018 y sus pronósticos ^{30,31}.

Oxido de:	2018	2022	2028
Lantano	\$ 7.40	\$ 6.56	\$ 6.93
Cerio	\$ 5.52	\$ 3.25	\$ 3.31
Praseodimio	\$ 122.93	\$ 133.00	\$ 119.09
Neodimio	\$ 107.73	\$ 105.00	\$ 148.44
Samario	\$ 6.88	\$ 4.52	\$ 4.89
Europio	\$ 721.00	\$ 418.00	\$ 372.00
Gadolinio	\$ 28.47	\$ 19.98	\$ 23.44
Terbio	\$ 868.00	\$ 556.00	\$ 577.00
Disprosio	\$ 454.00	\$ 367.00	\$ 378.00
Hofmio	\$ 46.00	\$ 20.00	\$ 22.00
Erbio	\$ 155.00	\$ 128.00	\$ 143.00
Iterbio	\$ 76.00	\$ 45.00	\$ 48.00
Lutecio	\$ 1,258.00	\$ 1,258.00	\$ 1,258.00
Ytrio	\$ 54.00	\$ 35.00	\$ 38.00

Anexo II

Características cristalográficas de los complejos de *EuTTA₄SI-Na* y *Eu₂TTA₆TEM-K*.

Compuesto	EuTTA ₄ SI-Na	Eu ₂ TTA ₆ TEM-K	EuTTA ₃ -K
Formula química	C ₃₆ H ₂₁ EuF ₁₂ NNaO ₁₁ S ₄	C ₆₃ H ₄₉ Eu ₂ F ₁₈ KO ₁₇ S ₇	C ₂₄ H ₁₀ EuF ₉ KO ₆ S ₃
Peso molecular	1174.74	1987.46	852.56
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Ortorrómbico
Tamaño del cristal (mm)	0.17x0.11x0.03	0.3x0.15x0.1	0.1x0.05x0.01
Grupo espacial	Pca2	P2/c	P222
Dimensiones de la celda unitaria			
a(Å)	19.6825 (19)	21.5940 (15)	10.551
b(Å)	11.1474 (9)	14.5458 (11)	12.892
c(Å)	19.6235 (19)	24.3474 (15)	22.422
α(°)	90	90	90
β(°)	90	101.775 (2)	90
γ(°)	90	90	90
V, (Å ³)	4305.57	7486.6 (9)	3049.9
Z	4	4	4
D _x (g/cm ³)	1.812	1.763	1.857
μ(mm ⁻¹)	1.77	2.02	2.49
F(000)	2312	3928	1652
Temperatura (°K)	150	150	150
Radiación	Cu Kα (λ=1.54184 Å)	Cu Kα (λ=1.54184 Å)	Cu Kα (λ=1.54184 Å)
Rango 2θ	2.3 – 26.8°	2.6 – 26.8°	2.4 – 26.4°
Rangos de índice	-23≤h≤25, -12≤k≤12, -24≤l≤24	-27≤h≤27, -18≤k≤17, -30≤l≤29	-13≤h≤13, -12≤k≤12, -24≤l≤24
Reflexiones recogidas	101902	14176	5112
Coeficientes de transmisión	T _{min} =0.713, T _{máx} =0.745	T _{min} =0.67, T _{máx} =0.745	T _{min} =0.592, T _{máx} =0.801
Restricciones/Parámetros	163/640	8/977	691/513
Índices finales de R [I=2σ(I)]	6213, [R _{int} =0.050, R _{sigma} =0.635]	7338, [R _{int} =0.204, R _{sigma} =]	3132 [R _{int} =0, R _{sigma} =0.626]
Índices finales R (Todos los datos)	R ₁ =0.032, wR ₂ =0.080 ^a	R ₁ =0.074, wR ₂ =0.168 ^b	R ₁ =0.120, wR ₂ =0.235
GOF en F ² (S)	1.08	1.01	1.15
Δρ _{máx} , Δρ _{mín} (eÅ ⁻³)	1.16, -0.66	1.04, -0.82	1.25, -1.19

$$^a W = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (0.034P)^2 + 10.9418P} \quad ^b W = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (0.0562P)^2 + 46.1281P} \quad ^c W = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (0.070P)^2 + 50.2249P}$$

$$\text{Donde: } P = \frac{(F_0^2 + 2F_c^2)}{3}$$

Anexo III

Archivos CIF de las estructuras resueltas por la técnica de Difracción de Rayos – X de monocristal.

1 **Title**

2 Enter author details here

3 **Abstract**4 **Table 1**

5 Experimental details

6	Crystal data	
7	Chemical formula	C ₃₆ H ₂₁ EuF ₁₂ NNaO ₁₁ S ₄
8	<i>M</i> _r	1174.73
9	Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>Pca</i> 2 ₁
10	Temperature (K)	150
11	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	19.6825 (19), 11.1474 (9), 19.6235 (19)
12	<i>V</i> (Å ³)	4305.6 (7)
13	<i>Z</i>	4
14	Radiation type	Mo <i>K</i> α
15	μ (mm ⁻¹)	1.77
16	Crystal size (mm)	0.17 × 0.11 × 0.03
17		
18	Data collection	
19	Diffractometer	Bruker D8 VENTURE diffractometer
20	Absorption correction	Multi-scan <i>SADABS2016/2</i> - Bruker AXS area detector scaling and absorption correction
21	<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.713, 0.745
22	No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	101902, 6961, 6213
23	<i>R</i> _{int}	0.050
24	(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.635
25		
26	Refinement	
27	<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.032, 0.080, 1.08
28	No. of reflections	6961
29	No. of parameters	640
30	No. of restraints	163
31	H-atom treatment	H-atom parameters constrained
32		$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.034P)^2 + 10.9418P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
33	Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	1.16, -0.66
34	Absolute structure	Flack <i>x</i> determined using 2756 quotients [(1+)-(1-)]/[1+(1-)] (Parsons, Flack and Wagner, Acta Cryst. B69 (2013) 249-259).
35	Absolute structure parameter	-0.012 (4)

36 Computer programs: Bruker *APEX3* software, *SAIN*T V8.38A integration software, *SORTAV* (Blessing, 1995), *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2018), *ORTEP*
37 for Windows (Farrugia, 2012), *WinGX* publication routines (Farrugia, 2012).

38 **Table 2**

39 Hydrogen-bond geometry (Å, °)

40	<i>D</i> — <i>H</i> ⋯ <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i>	<i>H</i> ⋯ <i>A</i>	<i>D</i> ⋯ <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i> ⋯ <i>A</i>
41	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">C6 ^a —H6 ^a ⋯F12 ⁱ	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">0.95	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">2.55	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">3.491 (15)	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">169
42	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">C8 ^a —H8 ^a ⋯S3 ⁱⁱ	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">0.95	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">2.99	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">3.928 (13)	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">171
43	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">C7 ^A ^b —H7 ^A ^b ⋯F12 ⁱ	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">0.95	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">2.47	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">3.347 (14)	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">153
44	C11—H11⋯O9 ⁱⁱⁱ	0.95	2.49	3.411 (10)	163
45	C22—H22⋯S4 ^{iv}	0.95	2.88	3.727 (8)	149
46	C23—H23⋯O4 ^{iv}	0.95	2.64	3.563 (9)	164
47	C30—H30⋯O9 ^v	0.95	2.56	3.178 (8)	123
48	N33—H33⋯O2	0.88	2	2.865 (8)	168
49	O2 ^W —H3 ^W ⋯O5	0.85	2.04	2.877 (7)	170
50	O2 ^W —H4 ^W ⋯F4 ^{vi}	0.85	2.41	2.927 (9)	120
51	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">C6 ^a —H6 ^a ⋯F12 ⁱ	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">0.95	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">2.55	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">3.491 (15)	a_1_555 H6a_1_555 F12_3_544">169
52	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">C8 ^a —H8 ^a ⋯S3 ⁱⁱ	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">0.95	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">2.99	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">3.928 (13)	a_1_555 H8a_1_555 S3_1_545">171
53	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">C7 ^A ^b —H7 ^A ^b ⋯F12 ⁱ	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">0.95	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">2.47	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">3.347 (14)	b_1_555 H7Ab_1_555 F12_3_544">153
54	C11—H11⋯O9 ⁱⁱⁱ	0.95	2.49	3.411 (10)	163
55	C22—H22⋯S4 ^{iv}	0.95	2.88	3.727 (8)	149
56	C23—H23⋯O4 ^{iv}	0.95	2.64	3.563 (9)	164
57	C30—H30⋯O9 ^v	0.95	2.56	3.178 (8)	123
58	N33—H33⋯O2	0.88	2	2.865 (8)	168
59	O2 ^W —H3 ^W ⋯O5	0.85	2.04	2.877 (7)	170
60	O2 ^W —H4 ^W ⋯F4 ^{vi}	0.85	2.41	2.927 (9)	120

61 Symmetry codes: (i) $-x+1/2, y-1, z-1/2$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $x-1/2, -y, z$; (iv) $x+1/2, -y+1, z$; (v) $x-1/2, -y+1, z$; (vi) $-x+1/2, y, z-1/2$.

62 **Acknowledgements**

63 **Funding information**

64 **References**

65 **Figure 1**

publCIF

2

1 **Title**

2 Enter author details here

3 **Abstract**4 **Table 1**

5 Experimental details

6	Crystal data	
7	Chemical formula	C ₂₄ H ₁₀ EuF ₉ KO ₆ S ₃
8	<i>M_r</i>	852.56
9	Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
10	Temperature (K)	150
11	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.551 (4), 12.892 (4), 22.422 (8)
12	<i>V</i> (Å ³)	3049.9 (18)
13	<i>Z</i>	4
14	Radiation type	Mo <i>K</i> α
15	<i>μ</i> (mm ⁻¹)	2.49
16	Crystal size (mm)	0.1 × 0.05 × 0.01
17		
18	Data collection	
19	Diffractionmeter	Bruker D8 VENTURE
20	Absorption correction	Multi-scan <i>SADABS2016/2</i> - Bruker AXS area detector scaling and absorption correct
21	<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.592, 0.801
22	No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	20410, 5112, 3132
23	<i>R_{int}</i>	0
24	(sin <i>θ</i> /λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.626
25		
26	Refinement	
27	<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.120, 0.235, 1.15
28	No. of reflections	5112
29	No. of parameters	513
30	No. of restraints	691
31	H-atom treatment	H-atom parameters constrained
32		$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.070P)^2 + 50.2249P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
33	Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	1.25, -1.19
34	Absolute structure	Refined as an inversion twin.
35	Absolute structure parameter	0.48 (4)

36 Computer programs: Bruker *APEX2* software, *SAINTE* V8.38A integration software, *SORTAV* (Blessing, 1995), *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2018), *ORTEP*
37 for Windows (Farrugia, 2012), *WinGX* publication routines (Farrugia, 2012).

1 **Title**

2 Enter author details here

3 **Abstract**4 **Table 1**

5 Experimental details

6	Crystal data	
7	Chemical formula	C ₆₃ H ₄₉ Eu ₂ F ₁₈ KO ₁₇ S ₇
8	<i>M_r</i>	1987.46
9	Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P2/c</i>
10	Temperature (K)	150
11	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	21.5940 (15), 14.5458 (11), 24.3474 (15)
12	β (°)	101.775 (2)
13	<i>V</i> (Å ³)	7486.6 (9)
14	<i>Z</i>	4
15	Radiation type	Mo <i>K</i> α
16	μ (mm ⁻¹)	2.02
17	Crystal size (mm)	0.3 × 0.15 × 0.1
18		
19	Data collection	
20	Diffractometer	Bruker D8 VENTURE
21	Absorption correction	Multi-scan <i>SADABS2016/2</i> - Bruker AXS area detector scaling and absorption correcti
22	<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.67, 0.745
23	No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] reflections	190104, 14176, 7338
24	<i>R</i> _{int}	0.204
25	(<i>sin</i> θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.635
26		
27	Refinement	
28	<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.074, 0.168, 1.01
29	No. of reflections	14176
30	No. of parameters	977
31	No. of restraints	8
32	H-atom treatment	H-atom parameters constrained
33		$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0562P)^2 + 46.1281P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
34	$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1.04, -0.82

35 Computer programs: Bruker *APEX2* software, *SAINTE* V8.38A integration software, *SORTAV* (Blessing, 1995), *SHELXS2013* (Sheldrick, 2008),
36 *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2018), *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012), *WinGX* publication routines (Farrugia, 2012).

37 **Table 2**

38 Hydrogen-bond geometry (Å, °)

39 <i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>
40 C02—H02 \cdots O1N ^h	0.95	2.59	3.46 (2)	152

publCIF

1

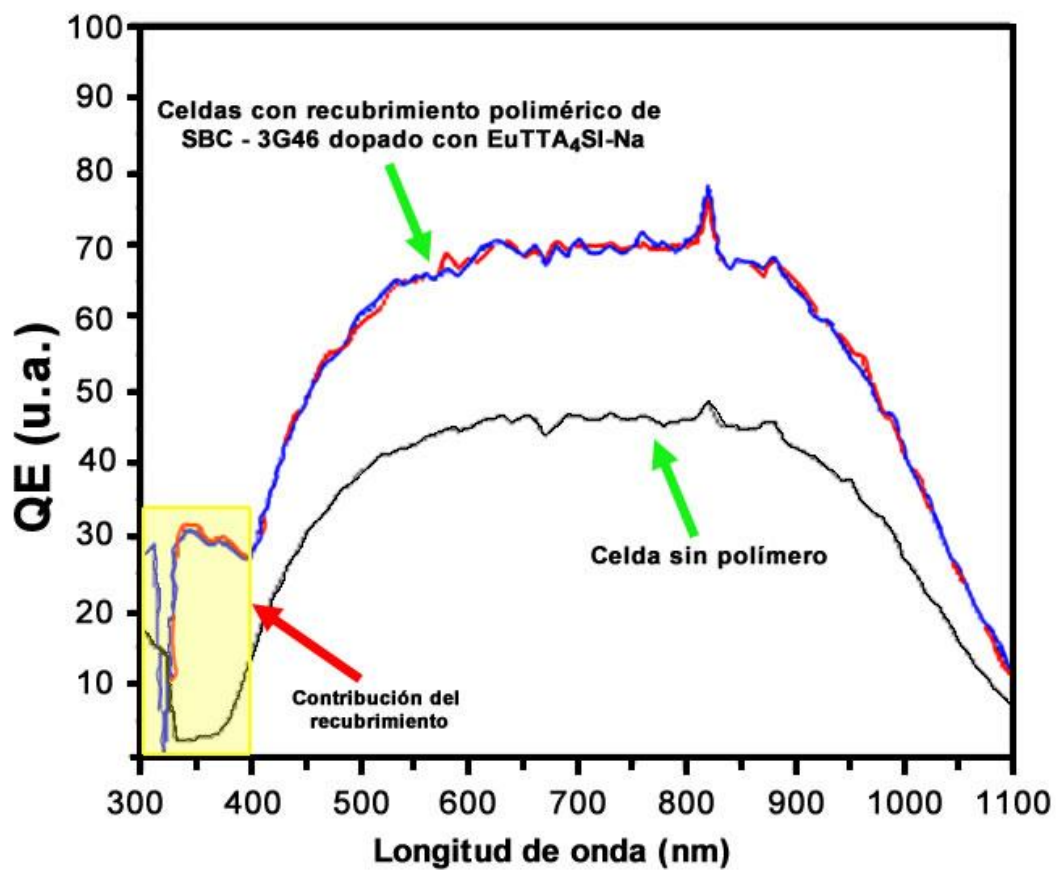
41	C01X—H01E...S1	0.98	2.89	3.512 (14)	122
42	C01Z—H01Z...F016 ⁱⁱ	0.95	2.54	3.369 (13)	146
43	C02H—H02D...S006	0.95	2.86	3.692 (15)	147
44	C02H—H02D...O1D	0.95	2.52	3.330 (16)	143
45	C02K—H02K...F019 ⁱⁱⁱ	0.95	2.59	3.364 (18)	139
46	C02M—H02M...F2 ^{iv}	0.95	2.54	3.003 (17)	111
47	C02S—H02S...S03 ^v	0.95	2.96	3.715 (15)	138
48	C02T—H02T...S1 ⁱ	0.95	2.99	3.924 (16)	168
49	C3—H3...F00L ^{vi}	0.95	2.57	3.404 (18)	146
50	C02V—H02O...S6	0.98	2.98	3.51 (3)	115
51	C02V—H02U...F1P	0.98	2.5	3.38 (2)	149
52	C099—H09A...S005 ^{vii}	0.99	2.74	3.595 (9)	145
53	O01—H01F...S007 ⁱⁱⁱ	0.84	3.04	3.85 (3)	162
54	C02—H02...O1A ^f	0.95	2.59	3.46 (2)	152
55	C01X—H01E...S1	0.98	2.89	3.512 (14)	122
56	C01Z—H01Z...F016 ⁱⁱ	0.95	2.54	3.369 (13)	146
57	C02H—H02D...S006	0.95	2.86	3.692 (15)	147
58	C02H—H02D...O1D	0.95	2.52	3.330 (16)	143
59	C02K—H02K...F019 ⁱⁱⁱ	0.95	2.59	3.364 (18)	139
60	C02M—H02M...F2 ^{iv}	0.95	2.54	3.003 (17)	111
61	C02S—H02S...S03 ^v	0.95	2.96	3.715 (15)	138
62	C02T—H02T...S1 ⁱ	0.95	2.99	3.924 (16)	168
63	C3—H3...F00L ^{vi}	0.95	2.57	3.404 (18)	146
64	C02V—H02O...S6	0.98	2.98	3.51 (3)	115
65	C02V—H02U...F1P	0.98	2.5	3.38 (2)	149
66	C099—H09A...S005 ^{vii}	0.99	2.74	3.595 (9)	145
67	O01—H01F...S007 ⁱⁱⁱ	0.84	3.04	3.85 (3)	162
68	C02—H02...O1A ^f	0.95	2.59	3.46 (2)	152
69	C01X—H01E...S1	0.98	2.89	3.512 (14)	122
70	C01Z—H01Z...F016 ⁱⁱ	0.95	2.54	3.369 (13)	146
71	C02H—H02D...S006	0.95	2.86	3.692 (15)	147
72	C02H—H02D...O1D	0.95	2.52	3.330 (16)	143
73	C02K—H02K...F019 ⁱⁱⁱ	0.95	2.59	3.364 (18)	139
74	C02M—H02M...F2 ^{iv}	0.95	2.54	3.003 (17)	111
75	C02S—H02S...S03 ^v	0.95	2.96	3.715 (15)	138
76	C02T—H02T...S1 ⁱ	0.95	2.99	3.924 (16)	168
77	C3—H3...F00L ^{vi}	0.95	2.57	3.404 (18)	146
78	C02V—H02O...S6	0.98	2.98	3.51 (3)	115
79	C02V—H02U...F1P	0.98	2.5	3.38 (2)	149
80	C099—H09A...S005 ^{vii}	0.99	2.74	3.595 (9)	145

81 Symmetry codes: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x, -y+2, -z+1$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $x, -y+1, z+1/2$; (v) $x, -y+2, z+1/2$; (vi) $-x+1, y, -z+1/2$; (vii) $-x+1, -y+2,$
82 $-z+1$.

83 **Acknowledgements**

Anexo IV

*Eficiencia cuántica externa de la celda solar PV c-Si
con y sin recubrimiento polimérico.*

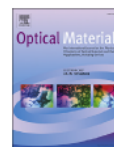




Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat



Reducing the photo-bleaching effect of a new europium complex embedded in styrene butadiene copolymer



G. Lesly Jiménez^{a,*}, J.L. Reyes-Rodríguez^b, Isela Padilla^a, G. Alarcón-Flores^c, C. Falcony^d

^a Doctoral Program in Nanoscience and Nanotechnology, Center for Research and Advanced Studies (CINVESTAV), 2508 LPN Avenue, San Pedro Zacatenco, Mexico City, 07360, Mexico

^b Department of Chemistry, CINVESTAV, 2508 LPN Avenue, San Pedro Zacatenco, Mexico City, 07360, Mexico

^c National Polytechnic Institute, Center for Research in Applied Science and Advanced Technology (IPN - CICATA), 694 Legaria Avenue, Miguel Hidalgo, Mexico City, 11500, Mexico

^d Department of Physic, CINVESTAV, 2508 LPN Avenue, San Pedro Zacatenco, Mexico City, 07360, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 October 2017
Received in revised form
1 December 2017
Accepted 6 December 2017

Keywords:
Photo-bleaching effect
Europium complex
Polymer films

ABSTRACT

A highly luminescent europium complex obtained with two different ligands, succinimide (SI) and 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA), was synthesized with different TTA concentrations. The photoluminescence (PL) emission from these materials corresponds to the characteristic inter-electronic energy level transitions of the Eu^{3+} ions. However, the excitation spectrum is strongly dependent on the presence of TTA, having an optimum response when 0.75 mmol of this compound is added to the $\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ complex. The quantum yield obtained by these powders were around $72\% \pm 1.7\%$ indicating an optimum sensitization of these complex. The EuL_3TTA complex with the best PL properties was embedded in a styrene butadiene copolymer (SBC) film, produced by the drop casting method, obtaining similar PL behavior at different concentrations, the highest intensity was observed at 1.2% (w/v) of EuL_3TTA complex and the quantum yield of these composite films was $60.5\% \pm 2\%$. These films were exposed to continuous UV irradiation and after 141 h no photo-bleaching effect was observed in contrast with the EuL_3TTA complex that exhibited a noticeable photoluminescence intensity degradation at much shorter exposure times. Both the Eu-complexes and the composite films were characterized by FT-IR, XRD, SEM and fluorescence spectroscopy.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lanthanide complexes has a remarkable interest due to their interesting applications, such as probes for biological systems, LEDs, OLEDs, laser materials or spectral converters for solar cells. Different organic ligands are used to obtain rare earth (RE) ion-complexes; among them, the β -diketonates have exhibited highly luminescent properties. However, concentration quenching and photo-bleaching reduce their applications. For that reason, many research groups focus their work on the optimization of the luminescent properties of new materials, on the amelioration of photodegradation phenomena by suitable selection of ligands in the complexes, or on their embedding in different polymer matrices

[1–3].

Previous studies on complexes in solution or as crystalline solids have shown that the phot-bleaching effect are directly related to the number of water molecules coordinated to the metal ion. This is explained by an efficient energy transfer between the resonance level of the ion and the O–H oscillators in the first coordination sphere [4]. This effect has been shown to decrease linearly with the number of coordinated water molecules [4]. The interaction between lanthanide ions and organic ligands, in the formation of new complexes with high coordination number, has a protecting effect on the metal ions by preventing vibration coupling and increasing light absorption due to the antenna effect [5].

New highly luminescent europium (III) complexes with succinimide (SI) and three water molecules situated in the first coordination sphere were reported in Ref. [6]. They display luminescent properties only in their solid crystalline state, which limits their potential use as tracing agents, in biological assays or in medical imaging [6], as well as in any other applications which could

* Corresponding author.

E-mail addresses: gljimenez@cinvestav.mx (G.L. Jiménez), jreyes@cinvestav.mx (J.L. Reyes-Rodríguez), ipadilla@cinvestav.mx (I. Padilla), alar_fbeto@yahoo.com (G. Alarcón-Flores), cfalcony@fis.cinvestav.mx (C. Falcony).